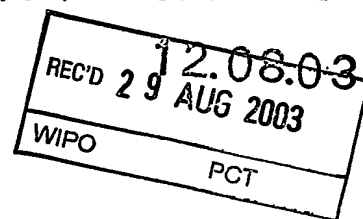


10 Rec'd PCT/PTO 18 / 522588 PCT/JP03/10246
26 JAN 20

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-237942

[ST.10/C]:

[JP2002-237942]

出 願 人

Applicant(s):

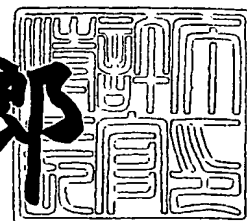
住友化学工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3021946

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P154731
 【提出日】 平成14年 8月19日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 A01N 37/22
 A01N 43/34
 C07C233/11
 C07D213/24

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
 社内

【氏名】 小森 岳

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
 社内

【氏名】 阪口 裕史

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【ブルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

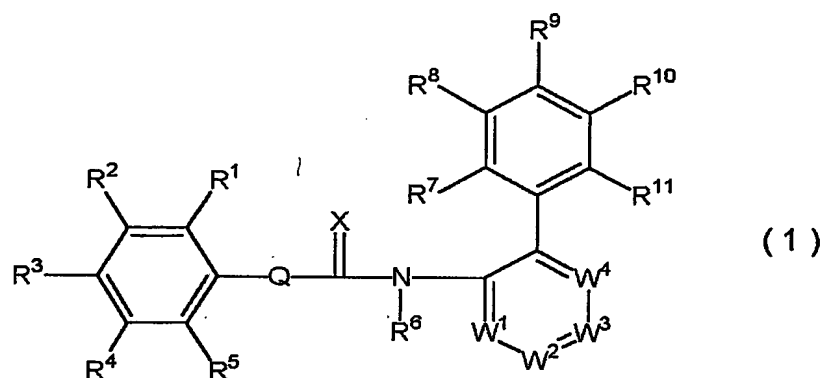
【発明の名称】

フェニルピリジン化合物およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)



【式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は独立して水素原子、ハロゲン原子、C1-C6アルキル基、C1-C6ハロアルキル基、C2-C6アルケニル基、C2-C6ハロアルケニル基、C2-C6アルキニル基、C2-C6ハロアルキニル基、C1-C6アルコキシ基、C1-C6ハロアルコキシ基、C3-C6アルケニルオキシ基、C3-C6ハロアルケニルオキシ基、C3-C6アルキニルオキシ基、C3-C6ハロアルキニルオキシ基、C1-C6アルキルチオ基、C1-C6ハロアルキルチオ基、C3-C6シクロアルキル基、C3-C6シクロアルコキシ基またはシアノ基を表すか、あるいは R^2 と R^3 とが末端で結合して、トリメチレン、テトラメチレンまたは $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表し、

R^6 は、水素原子またはC1-C3アルキル基を表し、

R^7 、 R^8 および R^{11} は独立して水素原子、ハロゲン原子またはC1-C3アルキル基を表し、

R^9 および R^{10} は独立してヒドロキシル基、ハロゲン原子、C1-C6アルキル基、C1-C6ハロアルキル基、C2-C6アルケニル基、C2-C6ハロアルケニル基、C2-C6アルキニル基、C2-C6ハロアルキニル基、C2-C6シアノアルキル基、C1-C6アルコキシ基、C1-C6ハロアルコキシ基、C

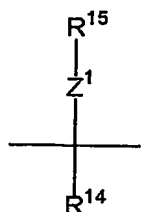
3-C6アルケニルオキシ基、C3-C6ハロアルケニルオキシ基、C3-C6アルキニルオキシ基、C3-C6ハロアルキニルオキシ基、C2-C6シアノアルキルオキシ基、C1-C6アルキルチオ基、C1-C6ハロアルキルチオ基、C3-C6シクロアルキル基、C3-C6シクロアルコキシ基、ニトロ基、ベンジル基またはシアノ基を表し、

$W^1-W^2=W^3-W^4$ は、 $N=CR^{21}-CR^{22}=CR^{23}$ 基、 $CR^{24}=N-CR^{25}=CR^{26}$ 基、 $CR^{27}=CR^{28}-N=CR^{29}$ 基または $CR^{30}=CR^{31}-CR^{32}=N$ 基を表し、

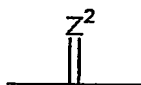
R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は、独立して水素原子、ハロゲン原子、C1-C3アルキル基、C1-C3アルコキシ基、C1-C3ハロアルキル基を表し、

Xは、酸素原子または硫黄原子を表し、

Qは、以下のQ1またはQ2で示されるいずれかの基



Q1



Q2

{式中、

R^{14} は、水素原子またはC1-C3アルキル基を表し、

R^{15} は水素原子、C1-C6アルキル基、C1-C6ハロアルキル基、C3-C6アルケニル基、C3-C6ハロアルケニル基、C3-C6アルキニル基、C3-C6ハロアルキニル基、C3-C6シクロアルキル基、(C1-C6アルキル)カルボニル基、(C1-C6ハロアルキル)カルボニル基、(C1-C6アルコキシ)カルボニル基、(C1-C6ハロアルコキシ)カルボニル基、(C3-C6アルケニルオキシ)カルボニル基、(C3-C6ハロアルケニルオキシ)カルボニル基、(C3-C6アルキニルオキシ)カルボニル基、(C3-C6ハロアルキニルオキシ)カルボニル基またはC1-C3アルキルスルホニル基を表し、

Z^1 は酸素原子または硫黄原子を表し、

Z^2 は酸素原子、 NOR^{16} 基（式中、 R^{16} は水素原子、 $C1-C6$ アルキル基、 $C1-C6$ ハロアルキル基、 $C3-C6$ アルケニル基、 $C3-C6$ ハロアルケニル基、 $C3-C6$ アルキニル基、 $C3-C6$ ハロアルキニル基または $C3-C6$ シクロアルキル基を表す。）、 $CR^{17}R^{18}$ 基（式中、 R^{17} はハロゲン原子、 $C1-C6$ アルキル基、 $C1-C6$ ハロアルキル基、 $C1-C6$ アルコキシ基、 $C1-C6$ ハロアルコキシ基、 $C3-C6$ アルケニルオキシ基、 $C3-C6$ ハロアルケニルオキシ基、 $C3-C6$ アルキニルオキシ基、 $C3-C6$ ハロアルキニルオキシ基または $C3-C6$ シクロアルキルオキシ基を表し、 R^{18} は水素原子、ハロゲン原子、 $C1-C6$ アルキル基または $C1-C6$ ハロアルキル基を表す。）または $NNR^{19}R^{20}$ （ R^{19} および R^{20} は、独立して水素原子、 $C1-C6$ アルキル基、 $C1-C6$ ハロアルキル基、 $C3-C6$ アルケニル基、 $C3-C6$ ハロアルケニル基、 $C3-C6$ アルキニル基または $C3-C6$ シクロアルキル基を表す。）を表す。）を表す。]

で示されるフェニルピリジン化合物。

【請求項2】

Xが酸素原子である請求項1記載のフェニルピリジン化合物。

【請求項3】

R^6 が水素原子である請求項1または2いずれか1項記載のフェニルピリジン化合物。

【請求項4】

QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子である請求項1から3いずれか1項記載のフェニルピリジン化合物。

【請求項5】

QがQ2であり、 Z^2 が式 NOR^{16} で示される基である請求項1～3いずれか1項記載のフェニルピリジン化合物。

【請求項6】

R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子である請求項1～5いずれか1項記載のフェニルピリジン化合物。

【請求項 7】

R^9 および R^{10} が C1-C4 アルキル基である請求項 1～6 いずれか 1 項記載のフェニルピリジン化合物。

【請求項 8】

R^9 および R^{10} がメトキシ基である請求項 1～6 いずれか 1 項記載のフェニルピリジン化合物。

【請求項 9】

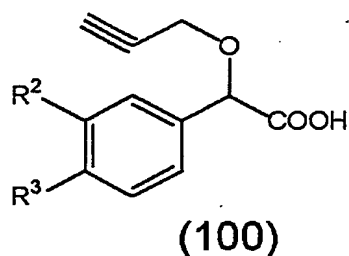
請求項 1～8 いずれか 1 項記載のフェニルピリジン化合物を有効成分として含有することを特徴とする植物病害防除剤。

【請求項 10】

請求項 1～8 いずれか 1 項記載のフェニルピリジン化合物を植物または土壌に処理することを特徴とする植物病害の防除方法。

【請求項 11】

式 (100)



(式中、 R^2 および R^3 は独立して水素原子、ハロゲン原子、C1-C6 アルキル基、C1-C6 ハロアルキル基、C2-C6 アルケニル基、C2-C6 ハロアルケニル基、C2-C6 アルキニル基、C2-C6 ハロアルキニル基、C1-C6 アルコキシ基、C1-C6 ハロアルコキシ基、C3-C6 アルケニルオキシ基、C3-C6 ハロアルケニルオキシ基、C3-C6 アルキニルオキシ基、C3-C6 ハロアルキニルオキシ基、C1-C6 アルキルチオ基、C1-C6 ハロアルキルチオ基、C3-C6 シクロアルキル基、C3-C6 シクロアルコキシ基またはシアノ基を表すか、あるいは R^2 と R^3 とが末端で結合して、トリメチレン、テトラメチレンまたは $-CH=CH-CH=CH-$ を表す。)

で示されるフェニル酢酸化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はフェニルピリジン化合物およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

従来より、植物病害を防除するための薬剤の開発が広く進められ、多数の植物病害防除剤が実用に供されているが、その効力は必ずしも十分でない場合がある。

本発明は、優れた効力を有する植物病害防除剤の有効成分化合物を提供することを課題とする。

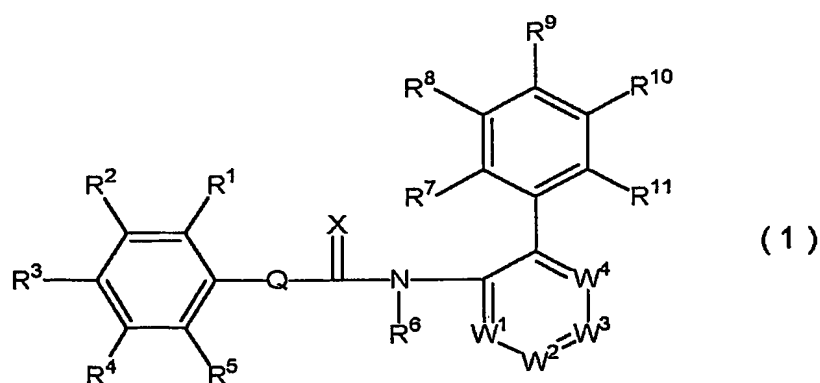
【0003】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は優れた植物病害防除効力を有する化合物を見出すべく鋭意検討した結果、下記式（１）で示されるフェニルピリジン化合物が優れた植物病害防除効力を有することを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は式（１）

式（１）



【式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は独立して水素原子、ハロゲン原子、 $C1-C6$ アルキル基、 $C1-C6$ ハロアルキル基、 $C2-C6$ アルケニル基、 $C2-C6$ ハロアルケニル基、 $C2-C6$ アルキニル基、 $C2-C6$ ハロアルキニル基、 C

1-C6アルコキシ基、C1-C6ハロアルコキシ基、C3-C6アルケニルオキシ基、C3-C6ハロアルケニルオキシ基、C3-C6アルキニルオキシ基、C3-C6ハロアルキニルオキシ基、C1-C6アルキルチオ基、C1-C6ハロアルキルチオ基、C3-C6シクロアルキル基、C3-C6シクロアルコキシ基またはシアノ基を表すか、あるいは R^2 と R^3 とが末端で結合して、トリメチレン、テトラメチレンまたは $-CH=CH-CH=CH-$ を表し、

R^6 は、水素原子またはC1-C3アルキル基を表し、

R^7 、 R^8 および R^{11} は独立して水素原子、ハロゲン原子またはC1-C3アルキル基を表し、

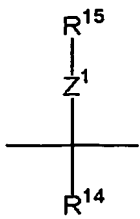
R^9 および R^{10} は独立してヒドロキシル基、ハロゲン原子、C1-C6アルキル基、C1-C6ハロアルキル基、C2-C6アルケニル基、C2-C6ハロアルケニル基、C2-C6アルキニル基、C2-C6ハロアルキニル基、C2-C6シアノアルキル基、C1-C6アルコキシ基、C1-C6ハロアルコキシ基、C3-C6アルケニルオキシ基、C3-C6ハロアルケニルオキシ基、C3-C6アルキニルオキシ基、C3-C6ハロアルキニルオキシ基、C2-C6シアノアルキルオキシ基、C1-C6アルキルチオ基、C1-C6ハロアルキルチオ基、C3-C6シクロアルキル基、C3-C6シクロアルコキシ基、ニトロ基、ベンジル基またはシアノ基を表し、

$W^1-W^2=W^3-W^4$ は、 $N=CR^{21}-CR^{22}=CR^{23}$ 基、 $CR^{24}=N-CR^{25}=CR^{26}$ 基、 $CR^{27}=CR^{28}-N=CR^{29}$ 基または $CR^{30}=CR^{31}-CR^{32}=N$ 基を表し、

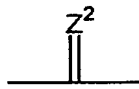
R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は、独立して水素原子、ハロゲン原子、C1-C3アルキル基、C1-C3アルコキシ基、C1-C3ハロアルキル基を表し、

Xは、酸素原子または硫黄原子を表し、

Qは、以下のQ1またはQ2で示されるいずれかの基



Q1



Q2

{式中、

R^{14} は、水素原子またはC1-C3アルキル基を表し、

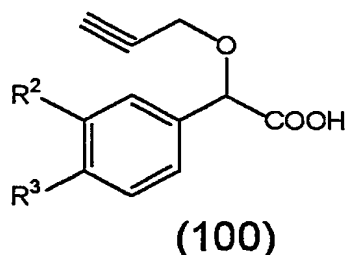
R^{15} は水素原子、C1-C6アルキル基、C1-C6ハロアルキル基、C3-C6アルケニル基、C3-C6ハロアルケニル基、C3-C6アルキニル基、C3-C6ハロアルキニル基、C3-C6シクロアルキル基、(C1-C6アルキル)カルボニル基、(C1-C6ハロアルキル)カルボニル基、(C1-C6アルコキシ)カルボニル基、(C1-C6ハロアルコキシ)カルボニル基、(C3-C6アルケニルオキシ)カルボニル基、(C3-C6ハロアルケニルオキシ)カルボニル基、(C3-C6アルキニルオキシ)カルボニル基、(C3-C6ハロアルキニルオキシ)カルボニル基またはC1-C3アルキルスルホニル基を表し、

Z^1 は酸素原子または硫黄原子を表し、

Z^2 は酸素原子、 NOR^{16} 基(式中、 R^{16} は水素原子、C1-C6アルキル基、C1-C6ハロアルキル基、C3-C6アルケニル基、C3-C6ハロアルケニル基、C3-C6アルキニル基、C3-C6ハロアルキニル基またはC3-C6シクロアルキル基を表す。)、 $CR^{17}R^{18}$ 基(式中、 R^{17} はハロゲン原子、C1-C6アルキル基、C1-C6ハロアルキル基、C1-C6アルコキシ基、C1-C6ハロアルコキシ基、C3-C6アルケニルオキシ基、C3-C6ハロアルケニルオキシ基、C3-C6アルキニルオキシ基、C3-C6ハロアルキニルオキシ基またはC3-C6シクロアルキルオキシ基を表し、 R^{18} は水素原子、ハロゲン原子、C1-C6アルキル基またはC1-C6ハロアルキル基を表す。)または $NNR^{19}R^{20}$ (R^{19} および R^{20} は、独立して水素原子、C1-C6アルキル基、C1-C6ハロアルキル基、C3-C6アルケニル基、C3-C6ハロアルケニル基、C3-C6アルキニル基またはC3-C6シクロアルキル基を表す。

）を表す。} を表す。]

で示されるフェニルピリジン化合物（以下、本発明化合物と記す。）、本発明化合物を有効成分として含有することを特徴する植物病害防除剤、本発明化合物を植物または土壌に処理することを特徴とする植物病害防除方法および式（100）



（式中、 R^2 および R^3 は独立して水素原子、ハロゲン原子、C1-C6アルキル基、C1-C6ハロアルキル基、C2-C6アルケニル基、C2-C6ハロアルケニル基、C2-C6アルキニル基、C2-C6ハロアルキニル基、C1-C6アルコキシ基、C1-C6ハロアルコキシ基、C3-C6アルケニルオキシ基、C3-C6ハロアルケニルオキシ基、C3-C6アルキニルオキシ基、C3-C6ハロアルキニルオキシ基、C1-C6アルキルチオ基、C1-C6ハロアルキルチオ基、C3-C6シクロアルキル基、C3-C6シクロアルコキシ基またはシアノ基を表すか、あるいは R^2 と R^3 とが末端で結合して、トリメチレン、テトラメチレンまたは $-CH=CH-CH=CH-$ を表す。）

で示されるフェニル酢酸化合物（以下、本発明中間体と記す。）を提供する。

【0004】

【発明の実施の形態】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 で示される

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子等があげられ、C1-C6アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基およびヘキシル基等があげられ、

C1-C6ハロアルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、クロロフルオロメチル基、

ブロモジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ジクロロブロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2-フルオロエチル基および6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基等があげられ、

C2-C6アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基および5-ヘキセニル基等があげられ、

C2-C6ハロアルケニル基としては、1-クロロビニル基、2-クロロビニル基、2, 2-ジクロロビニル基、2, 2-ジフルオロビニル基、1, 2-ジクロロビニル基、3, 3-ジクロロ-2-プロペニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基等があげられ、

C2-C6アルキニル基としては、エチニル基、3-ブチニル基、3-ヘキシニル基および5-ヘキシニル基等があげられ、

C2-C6ハロアルキニル基としては、2-クロロエチニル基、2-ブロモエチニル基、3-クロロ-2-プロピニル基、3-ブロモ-2-プロピニル基および6-クロロ-5-ヘキシニル基等があげられ、

C1-C6アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基およびヘキシルオキシ基等があげられ、

C1-C6ハロアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、ブロモジフルオロメトキシ基、クロロジフルオロメトキシ基、フルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ基、5-クロロペンチルオキシ基、4-フルオロイソペンチルオキシ基および2, 2-ジクロロヘキシルオキシ基等があげられ、

C3-C6アルケニルオキシ基としては、2-プロペニルオキシ基、1-メチル-2-プロペニルオキシ基、2-メチル-2-プロペニルオキシ基、2-ブテニ

ルオキシ基、3-ブテニルオキシ基、2-ヘキセニルオキシ基および5-ヘキセニルオキシ基等があげられ、

C3-C6ハロアルケニルオキシ基としては、3,3-ジクロロ-2-プロペニルオキシ基、3,3-ジフルオロ-2-プロペニルオキシ基、3,3-ジブromo-2-プロペニルオキシ基、2,3-ジクロロプロペニルオキシ基、6-フルオロ-2-ヘキセニルオキシ基および2,2-ジクロロ-5-ヘキセニルオキシ基等があげられ、

C3-C6アルキニルオキシ基としては、2-プロピニルオキシ基、1-メチル-2-プロピニルオキシ基、2-ブチニルオキシ基、3-ブチニルオキシ基、2-ヘキシニルオキシ基および5-ヘキシニルオキシ基があげられ、

C3-C6ハロアルキニルオキシ基としては、3-クロロ-2-プロピニルオキシ基、3-ブromo-2-プロピニルオキシ基、3-ヨード-2-プロピニルオキシ基および6-クロロ-5-ヘキシニルオキシ基等があげられ、

C1-C6アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、イソペンチルチオ基およびヘキシルチオ基等があげられ、

C1-C6ハロアルキルチオ基としては、トリフルオロメチルチオ基、ジフルオロメチルチオ基、ブromoジフルオロメチルチオ基、クロロジフルオロメチルチオ基、フルオロメチルチオ基、2,2,2-トリフルオロエチルチオ基、1,1,2,2-テトラフルオロエチルチオ基、5-クロロペンチルチオ基、4-フルオロイソペンチルチオ基および2,2-ジクロロヘキシルチオ基等があげられ、

C3-C6シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基およびシクロヘキシル基等があげられ、

C3-C6シクロアルコキシ基としては、シクロプロポキシ基、シクロペンチルオキシ基およびシクロヘキシルオキシ基等があげられる。

【0005】

R⁶で示される

C1-C3アルキル基としては、メチル基、エチル基およびプロピル基等があげ

られる。

【0006】

R^7 、 R^8 および R^{11} で示される

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子等があげられ
C1-C3アルキル基としては、メチル基、エチル基およびプロピル基等があげ
られる。

【0007】

R^9 および R^{10} で示される

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子等があげられ、
C1-C6アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピ
ル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペン
チル基、イソペンチル基およびヘキシル基等があげられ、
C1-C6ハロアルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、
トリフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、クロロフルオロメチル基、
ブロモジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ジクロロブロモメチル基、ペ
ンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2-ジフルオ
ロエチル基、2-フルオロエチル基および6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基
等があげられ、
C2-C6アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニ
ル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メ
チル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2
-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基および5
-ヘキセニル基等があげられ、
C2-C6ハロアルケニル基としては、1-クロロビニル基、2-クロロビニル
基、2, 2-ジクロロビニル基、2, 2-ジフルオロビニル基、1, 2-ジクロ
ロビニル基、3, 3-ジクロロプロペニル基および3, 3-ジフルオロプロペニ
ル基等があげられ、
C2-C6アルキニル基としては、エチニル基、3-ブチニル基および5-ヘキ
シニル基等があげられ、

C2-C6ハロアルキニル基としては、2-クロロエチニル基、2-ブロモエチニル基および6-クロロ-5-ヘキシニル基等があげられ、

C2-C6シアノアルキル基としては、シアノメチル基、1-シアノエチル基および2-シアノエチル基等があげられ、

C1-C6アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基およびヘキシルオキシ基等があげられ、

C1-C6ハロアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、ブロモジフルオロメトキシ基、クロロジフルオロメトキシ基、フルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ基、5-クロロペンチルオキシ基、4-フルオロイソペンチルオキシ基および2, 2-ジクロロヘキシルオキシ基等があげられ、

C3-C6アルケニルオキシ基としては、2-プロペニルオキシ基、1-メチル-2-プロペニルオキシ基、2-メチル-2-プロペニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基、3-ブテニルオキシ基、2-ヘキセニルオキシ基および5-ヘキセニルオキシ基等があげられ、

C3-C6ハロアルケニルオキシ基としては、3-クロロ-2-プロピニルオキシ基、3-ブロモ-2-プロピニルオキシ基、3-ヨード-2-プロピニルオキシ基および6-クロロ-5-ヘキセニルオキシ基等があげられ、

C3-C6アルキニルオキシ基としては、2-プロピニルオキシ基、1-メチル-2-プロピニルオキシ基、2-ブチニルオキシ基、3-ブチニルオキシ基、2-ヘキシニルオキシ基および5-ヘキシニルオキシ基等があげられ、

C3-C6ハロアルキニルオキシ基としては、3-クロロ-2-プロピニルオキシ基、3-ブロモ-2-プロピニルオキシ基、3-ヨード-2-プロピニルオキシ基および6-クロロ-5-ヘキシニルオキシ基等があげられ、

C2-C6シアノアルキルオキシ基としては、シアノメチルオキシ基、1-シアノエチルオキシ基および2-シアノエチルオキシ基等があげられ、

C1-C6アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチ

オ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、イソペンチルチオ基およびヘキシルチオ基等があげられ、

C1-C6ハロアルキルチオ基としては、トリフルオロメチルチオ基、ジフルオロメチルチオ基、ブロモジフルオロメチルチオ基、クロロジフルオロメチルチオ基、フルオロメチルチオ基、2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルチオ基、5-クロロペンチルチオ基、4-フルオロイソペンチルチオ基および2, 2-ジクロロヘキシルチオ基等があげられ、C3-C6シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基およびシクロヘキシル基等があげられ、

C3-C6シクロアルキルオキシ基としては、シクロプロピルオキシ基、シクロペンチルオキシ基およびシクロヘキシルオキシ基等があげられる。

【0008】

R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} で示される

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子等があげられ

C1-C3アルキル基としては、メチル基、エチル基およびプロピル基等があげられ、

C1-C3アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基等があげられ、

C1-C3ハロアルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基およびトリクロロメチル基等があげられる。

【0009】

R^{14} で示される

C1-C3アルキル基としては、メチル基、エチル基およびプロピル基等があげられる。

【0010】

R^{15} で示される

C1-C6アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基およびヘキシル基等があげられ、

C1-C6ハロアルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、クロロフルオロメチル基、ブロモジフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基および6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基等があげられ、

C3-C6アルケニル基としては、2-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-ヘキセニル基および5-ヘキセニル基等があげられ、

C3-C6ハロアルケニル基としては、3, 3-ジクロロ-2-プロペニル基、2, 3-ジクロロ-2-プロペニル基および3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基等があげられ、

C3-C6アルキニル基としては、2-プロピニル基、1-メチル-2-プロピニル基、1, 1-ジメチル-2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、2-ヘキシニル基および5-ヘキシニル基等があげられ、

C3-C6ハロアルキニル基としては、3-クロロ-2-プロピニル基、3-ブロモ-2-プロピニル基および6-クロロ-5-ヘキシニル基等があげられ、

C3-C6シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基およびシクロヘキシル基等があげられ、

(C1-C6アルキル)カルボニル基としては、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基、イソブチルカルボニル基、sec-ブチルカルボニル基、tert-ブチルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、イソペンチルカルボニル基およびヘキシルカルボニル基等があげられ、

(C1-C6ハロアルキル)カルボニル基としては、クロロアセチル基、ブロモアセチル基、ジフルオロアセチル基、トリフルオロアセチル基、トリクロロアセ

チル基、クロロフルオロアセチル基、ブロモジフルオロアセチル基、2-フルオロエチルカルボニル基、2, 2-ジフルオロエチルカルボニル基、2, 2, 2-トリフルオロエチルカルボニル基および6, 6, 6-トリフルオロヘキシルカルボニル基等があげられ、

(C1-C6アルコキシ)カルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基およびヘキシルオキシカルボニル基等があげられ、

(C1-C6ハロアルコキシ)カルボニル基としては、2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシカルボニル基、5-クロロペンチルオキシカルボニル基および2, 2-ジクロロヘキシルオキシカルボニル基等があげられ、

(C3-C6アルケニルオキシ)カルボニル基としては、2-プロペニルオキシカルボニル基、1-メチル-2-プロペニルオキシカルボニル基、2-メチル-2-プロペニルオキシカルボニル基、2-ブテニルオキシカルボニル基、3-ブテニルオキシカルボニル基、2-ヘキセニルオキシカルボニル基および5-ヘキセニルオキシカルボニル基等があげられ、

(C3-C6ハロアルケニルオキシ)カルボニル基としては、3-クロロ-2-プロピニルオキシカルボニル基、3-ブロモ-2-プロピニルオキシカルボニル基、3-ヨード-2-プロピニルオキシカルボニル基および6-クロロ-5-ヘキセニルオキシカルボニル基等があげられ、

(C3-C6アルキニルオキシ)カルボニル基としては、2-プロピニルオキシカルボニル基、1-メチル-2-プロピニルオキシカルボニル基、2-ブチニルオキシカルボニル基、3-ブチニルオキシカルボニル基、2-ヘキシニルオキシカルボニル基および5-ヘキシニルオキシカルボニル基等があげられ、

(C3-C6ハロアルキニルオキシ)カルボニル基としては、3-クロロ-2-プロピニルオキシカルボニル基、3-ブロモ-2-プロピニルオキシカルボニル基、3-ヨード-2-プロピニルオキシカルボニル基および6-クロロ-5-ヘ

キシニルオキシカルボニル基等があげられ、

C1-C3アルキルスルホニル基としては、メタンスルホニル基またはエタンスルホニル基等があげられる。

【0011】

R¹⁶で示される

C1-C6アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基およびヘキシル基等があげられ、

C1-C6ハロアルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基および6,6,6-トリフルオロヘキシル基等があげられ、

C3-C6アルケニル基としては、2-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-ヘキセニル基および5-ヘキセニル基等があげられ、

C3-C6ハロアルケニル基としては、2,3-ジクロロプロペニル基、3,3-ジクロロプロペニル基および3,3-ジフルオロプロペニル基等があげられ、

C3-C6アルキニル基としては、2-プロピニル基、1-メチル-2-プロピニル基、1,1-ジメチル-2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、2-ヘキシニル基および5-ヘキシニル基等があげられ、

C3-C6ハロアルキニル基としては、3-クロロ-2-プロピニル基、3-ブロモ-2-プロピニル基および6-クロロ-5-ヘキシニル基等があげられ、

C3-C6シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基およびシクロヘキシル基等があげられる。

【0012】

R¹⁷で示される

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子等があげられ

C1-C6アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基およびヘキシル基等があげられ、

C1-C6ハロアルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロフルオロメチル基、ブロモジフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基および6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基等があげられ、

C1-C6アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基およびヘキシルオキシ基等があげられ、

C1-C6ハロアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、ブロモジフルオロメトキシ基、クロロジフルオロメトキシ基、フルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ基、5-クロロペンチルオキシ基、4-フルオロイソペンチルオキシ基および2, 2-ジクロロヘキシルオキシ基等があげられ、

C3-C6アルケニルオキシ基としては、2-プロペニルオキシ基、1-メチル-2-プロペニルオキシ基、2-メチル-2-プロペニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基、3-ブテニルオキシ基、2-ヘキセニルオキシ基および5-ヘキセニルオキシ基等があげられ、

C3-C6ハロアルケニルオキシ基としては、3, 3-ジクロロ-2-プロピニルオキシ基、3-クロロ-2-プロピニルオキシ基、3-ブロモ-2-プロピニルオキシ基、3-ヨード-2-プロピニルオキシ基および6-クロロ-5-ヘキセニルオキシ基等があげられ、

C3-C6アルキニルオキシ基としては、2-プロピニルオキシ基、1-メチル-2-プロピニルオキシ基、2-ブチニルオキシ基、3-ブチニルオキシ基、2-ヘキシニルオキシ基および5-ヘキシニルオキシ基等があげられ、

C3-C6ハロアルキニルオキシ基としては、3-クロロ-2-プロピニルオキシ基、3-ブロモ-2-プロピニルオキシ基、3-ヨード-2-プロピニルオキシ基および6-クロロ-5-ヘキシニルオキシ基等があげられ、

C3-C6シクロアルキルオキシ基としては、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基およびシクロヘキシルオキシ基等があ

げられる。

【0013】

R¹⁸で示される

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子等があげられ、

C1-C6アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基およびヘキシル基等があげられ、

C1-C6ハロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、クロロフルオロメチル基、ブromoフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基および6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基等があげられる。

【0014】

R¹⁹で示される

C1-C6アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基およびヘキシル基等があげられ、

C1-C6ハロアルキル基としては、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基および6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基等があげられ、

C3-C6アルケニル基としては、2-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-ヘキセニル基および5-ヘキセニル基等があげられ、

C3-C6ハロアルケニル基としては、3, 3-ジクロロ-2-プロピニル基、3-クロロ-2-プロピニル基、3-ブロモ-2-プロピニル基、3-ヨード-2-プロピニル基および6-クロロ-5-ヘキセニル基等があげられ、

C3-C6アルキニル基としては、2-プロピニル基、1-メチル-2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、2-ヘキシニル基および5-ヘキシニル基等があげられ、

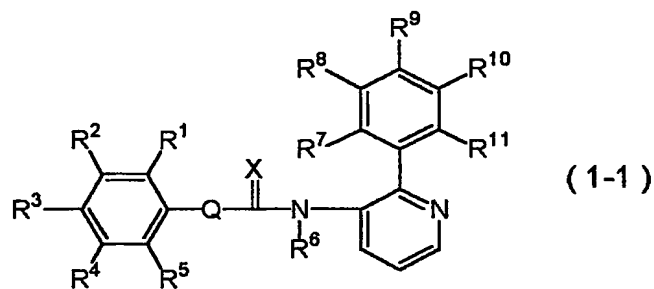
C3-C6シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基お

よびシクロヘキシル基等があげられる。

【0015】

本発明化合物の態様としては、例えば以下の化合物があげられる。

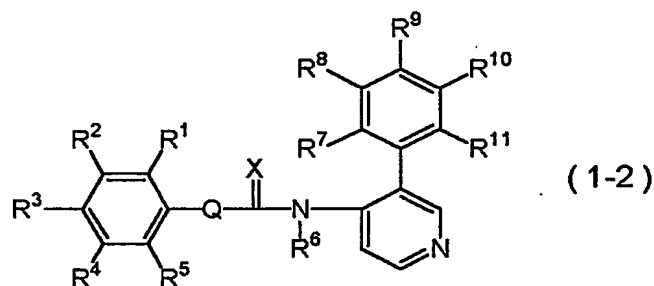
式 (1-1)



で示されるフェニルピリジン化合物 (式 (1) において $W^1-W^2=W^3-W^4$ が $C-H-CH=CH-N$ である化合物)。

【0016】

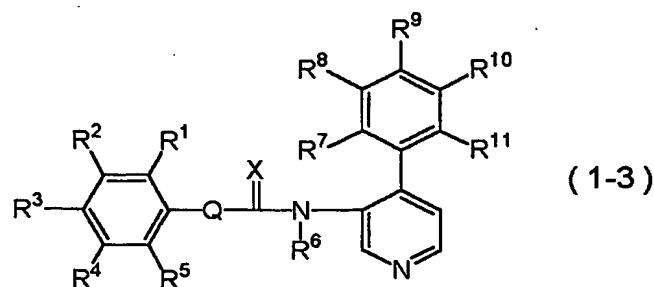
式 (1-2)



で示されるフェニルピリジン化合物 (式 (1) において $W^1-W^2=W^3-W^4$ が $C-H-CH=N-CH$ である化合物)。

【0017】

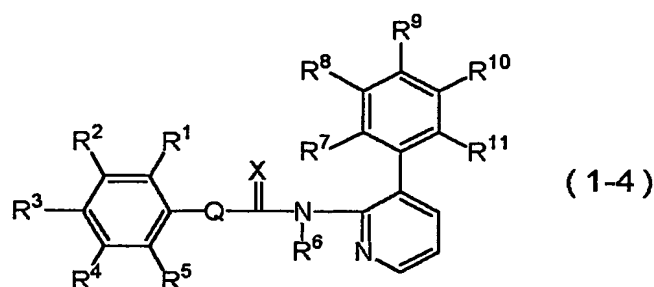
式 (1-3)



で示されるフェニルピリジン化合物 (式 (1) において $W^1-W^2=W^3-W^4$ が $C-H-N=CH-CH$ である化合物)。

【0018】

式 (1-4)



で示されるフェニルピリジン化合物 (式 (1) において $W^1-W^2=W^3-W^4$ が $C-H-N=CH-CH$ である化合物)。

【0019】

式 (1-1) ~ 式 (1-4) のいずれかにおいて、X が酸素原子であるフェニルピリジン化合物；

式 (1-1) ~ 式 (1-4) のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式 (1-1) ~ 式 (1-4) のいずれかにおいて、Q が Q1 であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であるフェニルピリジン化合物；

式 (1-1) ~ 式 (1-4) のいずれかにおいて、Q が Q1 であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が 2-プロピニル基であるフェニルピリジン化合物；

式 (1-1) ~ 式 (1-4) のいずれかにおいて、Q が Q2 であり、 Z^2 が $NO R^{16}$ であるフェニルピリジン化合物；

式 (1-1) ~ 式 (1-4) のいずれかにおいて、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式 (1-1) ~ 式 (1-4) のいずれかにおいて、 R^9 および R^{10} が C1-C4 アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式 (1-1) ~ 式 (1-4) のいずれかにおいて、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0020】

式 (1-1) ~ 式 (1-4) のいずれかにおいて、X が酸素原子であり、 R^6 が

水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、QがQ1であり、R¹⁴が水素原子であり、Z¹が酸素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、QがQ1であり、R¹⁴が水素原子であり、Z¹が酸素原子であり、R¹⁵が2-プロピニル基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、QがQ2であり、Z²がNOR¹⁶であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、R¹、R²、R⁴およびR⁵が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、R⁹およびR¹⁰がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、R⁹およびR¹⁰がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0021】

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、R⁶が水素原子であり、QがQ1であり、R¹⁴が水素原子であり、Z¹が酸素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、R⁶が水素原子であり、QがQ1であり、R¹⁴が水素原子であり、Z¹が酸素原子であり、R¹⁵が2-プロピニル基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、R⁶が水素原子であり、QがQ2であり、Z²がNOR¹⁶であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、R⁶が水素原子であり、R¹、R²、R⁴およびR⁵が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、R⁶が

水素原子であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0022】

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0023】

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、QがQ2であり、 Z^2 がNOR¹⁶であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および

R^5 が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、QがQ2であり、 Z^2 が NOR^{16} であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、QがQ2であり、 Z^2 が NOR^{16} であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0024】

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、Xが酸素原子であり、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0025】

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、Qが

Q1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ2であり、 Z^2 が NOR^{16} であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0026】

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、Qが

Q1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0027】

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ2であり、 Z^2 が NOR^{16} であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ2であり、 Z^2 が NOR^{16} であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ2であり、 Z^2 が NOR^{16} であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0028】

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、QがQ1であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0029】

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、 Q が $Q2$ であり、 Z^2 が NOR^{16} であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^6 が水素原子であり、 Q が $Q2$ であり、 Z^2 が NOR^{16} であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0030】

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 Q が $Q1$ であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 Q が $Q1$ であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 Q が $Q1$ であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 Q が $Q1$ であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 Q が $Q1$ であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 Q が $Q1$ であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^{15} が2-プロピニル基であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 Q が $Q1$ であり、 R^{14} が水素原子であり、 Z^1 が酸素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、QがQ1であり、R¹⁴が水素原子であり、Z¹が酸素原子であり、R¹⁵が2-プロピニル基であり、R¹、R²、R⁴およびR⁵が水素原子であり、R⁹およびR¹⁰がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、QがQ1であり、R¹⁴が水素原子であり、Z¹が酸素原子であり、R¹、R²、R⁴およびR⁵が水素原子であり、R⁹およびR¹⁰がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、QがQ1であり、R¹⁴が水素原子であり、Z¹が酸素原子であり、R¹⁵が2-プロピニル基であり、R¹、R²、R⁴およびR⁵が水素原子であり、R⁹およびR¹⁰がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0031】

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、QがQ2であり、Z²がNO R¹⁶であり、R¹、R²、R⁴およびR⁵が水素原子であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、QがQ2であり、Z²がNO R¹⁶であり、R⁹およびR¹⁰がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、QがQ2であり、Z²がNO R¹⁶であり、R⁹およびR¹⁰がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0032】

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、QがQ2であり、Z²がNO R¹⁶であり、R¹、R²、R⁴およびR⁵が水素原子であり、R⁹およびR¹⁰がC1-C4アルコキシ基であるフェニルピリジン化合物；

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、QがQ2であり、Z²がNO R¹⁶であり、R¹、R²、R⁴およびR⁵が水素原子であり、R⁹およびR¹⁰がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物；

【0033】

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、R¹、R²、R⁴およびR⁵が水

式(1-1)～式(1-4)のいずれかにおいて、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^9 および R^{10} がメトキシ基であるフェニルピリジン化合物。

本発明化合物の製造方法について説明する。

【0035】

本発明化合物のうち式（４）で示される化合物は式（２）で示される化合物と式（３）で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。



出証特 2003-3021946

、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 $W^1-W^2=W^3-W^4$ 、およびQは前記と同じ意味を表す。)

該反応は溶媒の存在下又は非存在下、通常塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデック-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン等の第3級アミン類およびピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(2)で示される化合物1モルに対して式(3)で示される化合物が通常0. 5~2モルの割合、塩基が10モル以下の割合である。

反応時間は通常0. 1~24時間の範囲であり、反応温度は0~150℃の範囲である。

反応終了後は、例えば以下の方法の後処理操作に付することにより式(4)で示される本発明化合物を単離することができる。

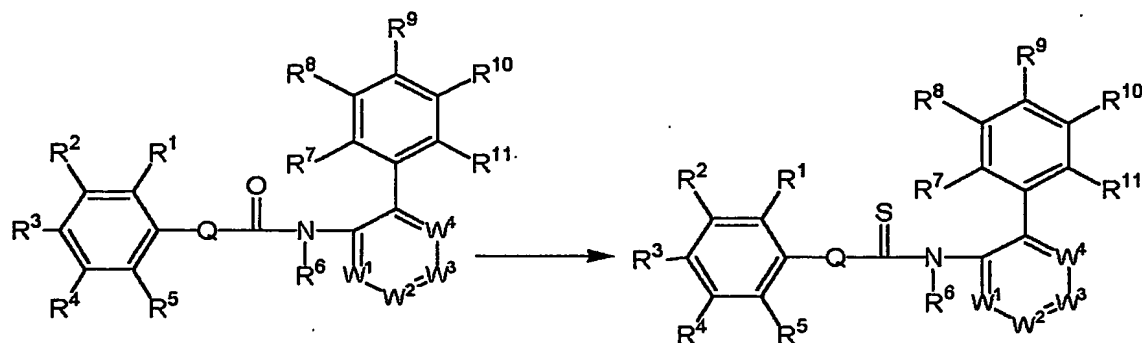
(1) 反応混合物を有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する方法

(2) 反応混合物に必要な応じて有機溶媒を加えて濾過し、濾液を濃縮する方法
単離された式(4)で示される本発明化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0036】

(製造法2)

本発明化合物のうち式(6)で示される化合物は式(5)で示される化合物と2, 4-ビス(4-メトキシフェニル)-1, 3-ジチア-2, 4-ジフォスフェタン-2, 4-ジスルフィド(以下、ローソン試薬と記載する。)を反応させることにより製造することができる。



(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, W^1-W^2=W^3-W^4$, およびQは前記と同じ意味を表す。)

該反応は通常溶媒の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、トブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられるローソン試薬の量は、式(5)で示される化合物1モルに対して通常1~10モルの割合である。

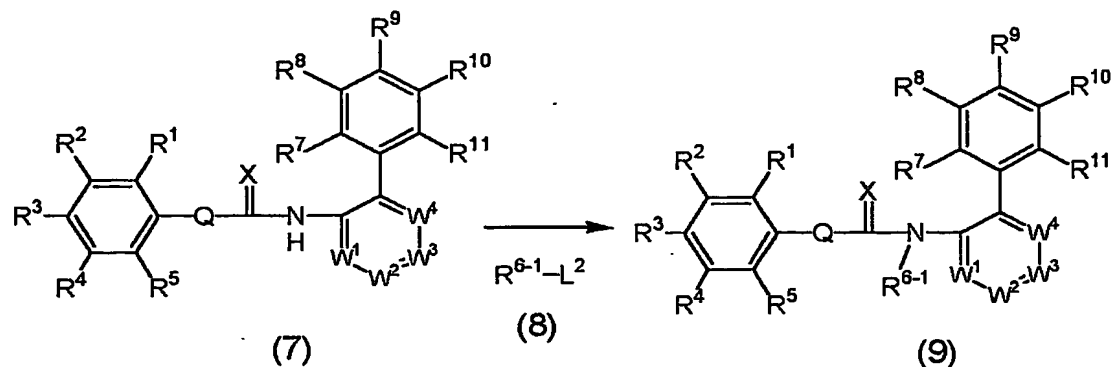
反応時間は通常0.5~24時間の範囲であり、反応温度は30~150℃の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(6)で示される本発明化合物を単離することができる。単離された式(6)で示される本発明化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0037】

(製造法3)

本発明化合物のうち式(9)で示される化合物は式(7)で示される化合物と式(8)で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。



(式中、 L^2 は臭素原子、ヨウ素原子またはメタンスルホニルオキシ基を表し、 R^{6-1} はC1-C3アルキル基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 $W^1-W^2=W^3-W^4$ 、QおよびXは前記と同じ意味を表す。)

該反応は溶媒の存在下又は非存在下、通常塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類およびこれらの混合物があげられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物類およびトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン等の第3級アミン類等があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(7)で示される化合物1モルに対して式(8)で示される化合物が通常1~10モルの割合、塩基が通常1~10モルの割合である。

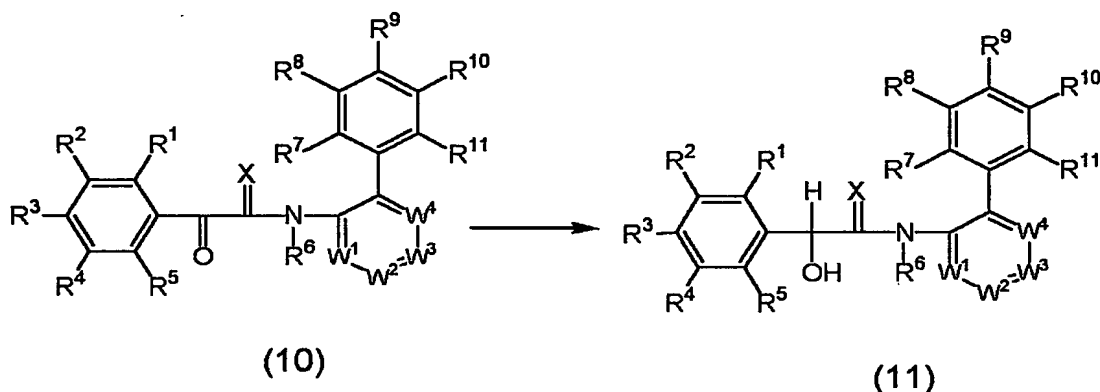
反応時間は通常0.5～24時間の範囲であり、反応温度は0～120℃の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(9)で示される本発明化合物を単離することができる。単離された式(9)で示される本発明化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0038】

(製造法4)

本発明化合物のうち式(11)で示される化合物は式(10)で示される化合物と還元剤とを反応させることにより製造することができる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 $W^1-W^2=W^3-W^4$ およびXは前記と同じ意味を表す。)

該反応は通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウムまたは水素化ホウ素カリウムがあげられる。

反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、水およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる還元剤の量は、式(10)で示される化合物1モルに対して、通常0.25～3モルの割合である。

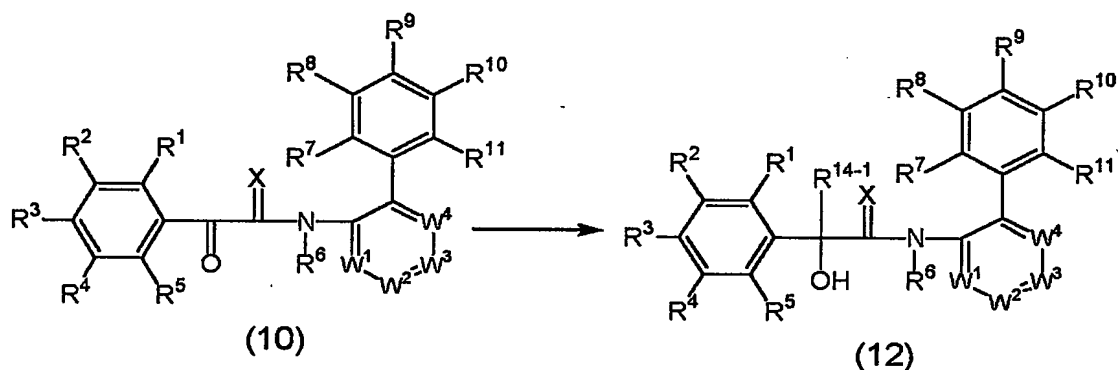
反応時間は通常瞬時～24時間の範囲であり、反応温度は通常－20～100℃の範囲である。

反応終了後は反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液等の酸性水を加えてから有機溶媒抽出し、得られた有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(11)で示される本発明化合物を単離することができる。単離された式(11)で示される本発明化合物はクロマトグラフィー、再結晶等の操作によりさらに精製することもできる。

【0039】

(製造法5)

本発明化合物のうち式(12)で示される化合物は式(10)で示される化合物と R^{14-1} に対応するグリニャール試薬およびアルキルリチウム等の有機金属化合物とを反応させることにより製造することができる。



(式中、 R^{14-1} はC1-C3アルキル基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 $W^1-W^2=W^3-W^4$ およびXは前記と同じ意味を表す。)

該反応は通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類があげられる。反応に用いられる有機金属化合物の量は、式(10)で示される化合物1モルに対して、通常1～3モルの範囲である。

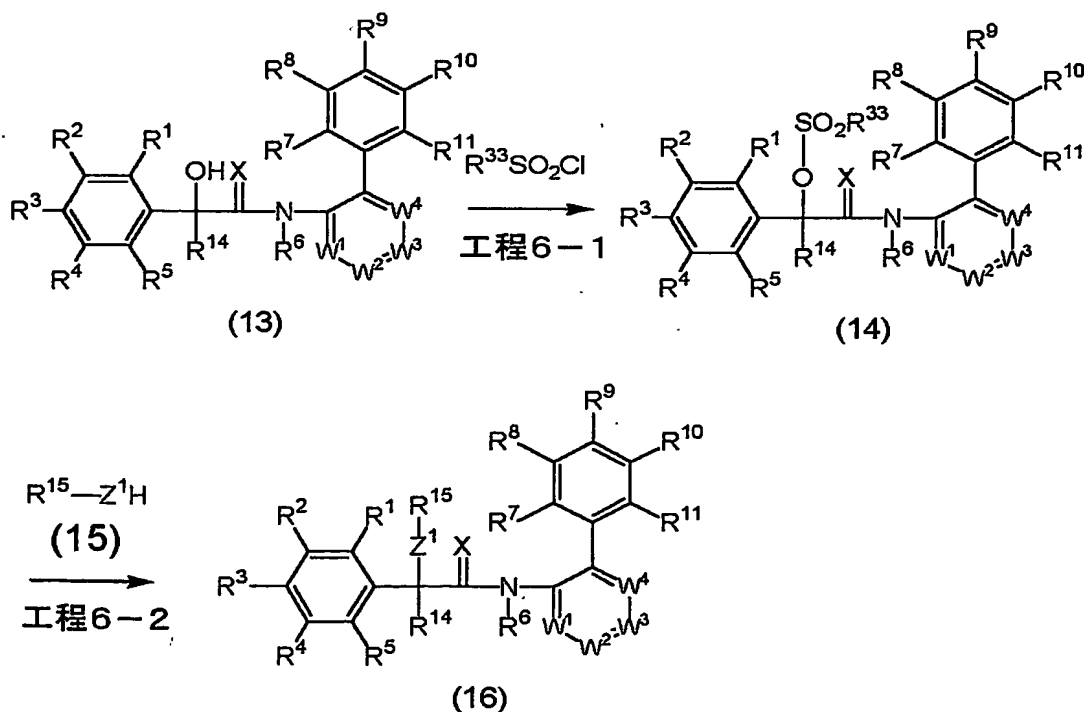
反応時間は通常瞬時～24時間の範囲であり、反応温度は通常－80～50℃の範囲である。

反応終了後は反応混合物を有機溶媒抽出し、得られた有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより式(12)で示される本発明化合物を単離することができる。単離された式(12)で示される本発明化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0040】

(製造法6)

本発明化合物のうち式(14)及び式(16)で示される化合物は以下の方法で製造することができる。すなわち、式(13)で示される化合物とアルキルスルホニルクロリド化合物とを反応させる(工程6-1)ことにより式(14)で示される化合物を製造することができ、さらに式(14)で示される化合物と式(15)で示される化合物とを反応させる(工程6-2)ことにより式(16)で示される化合物を製造することができる。



(式中、 R^{33} はC1-C3アルキル基を表し、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{14}, R^{15}, W^1-W^2=W^3-W^4, X$ および Z^1 は前記と同じ意味を表す。)

【0041】

(工程6-1)

該反応は溶媒の存在下又は非存在下、通常塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物類、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデック-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン等の第3級アミン類およびピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(13)で示される化合物1モルに対してアルキルスルホニルクロリド化合物が通常1~3モルの割合、塩基が通常1~10モルの割合である。

反応時間は通常0.1~24時間の範囲であり、反応温度は-20~100℃の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、有機溶媒抽出し、有機層を必要に応じて酸性水、塩基性水等で洗浄してから、乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(14)で示される本発明化合物を単離することができる。単離された式(14)で示される本発明化合物は再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0042】

(工程6-2)

該反応は溶媒の存在下又は非存在下、塩基の存在下又は非存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、

エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物類およびトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデック-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン等の第3級アミン類およびピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物があげられる。

反応に用いられる式(15)で示される化合物の量は、式(14)で示される化合物1モルに対して通常1モル～過剰量の割合である。

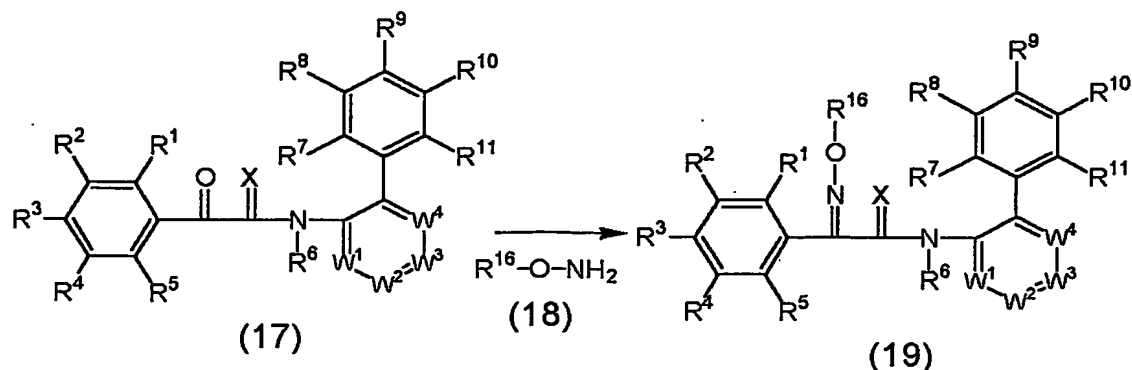
反応時間は通常0.5～24時間の範囲であり、反応温度は0～150℃の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、有機溶媒抽出し、有機層を必要に応じて酸性水、塩基性水等で洗浄してから、乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(16)で示される本発明化合物を単離することができる。単離された式(16)で示される本発明化合物は再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0043】

(製造法7)

本発明化合物のうち式(19)で示される化合物は、式(17)で示される化合物と式(18)で示される化合物またはその塩とを反応させることにより製造することができる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{16} 、 $W^1-W^2=W^3-W^4$ およびXは前記と同じ意味を表す。)

該反応は通常溶媒の存在下、塩基の存在下又は非存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩類、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデック-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン等の第3級アミン類およびピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物があげられる。

反応に用いられる塩基の量は、式(17)で示される化合物1モルに対して、通常触媒量~10モルの割合である。反応に用いられる式(18)で示される化合物またはその塩の量は、式(17)で示される化合物1モルに対して通常1~10モルの割合である。

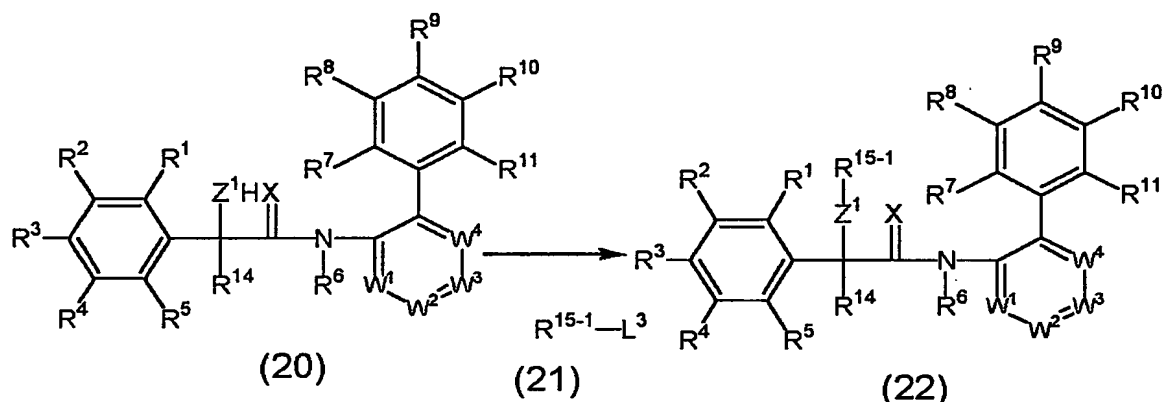
反応時間は通常1~24時間の範囲であり、反応温度は通常0~150℃の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、有機溶媒抽出し、有機層を必要に応じて酸性水で洗浄してから乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(19)で示される本発明化合物を単離することができる。単離された式(19)で示される本発明化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0044】

(製造法8)

本発明化合物のうち式(22)で示される化合物は、式(20)で示される化合物と式(21)で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。



(式中、 L^3 は塩素原子、臭素原子およびメタンスルホニルオキシ基を表し、 R^{15-1} はC1-C6アルキル基、C1-C6ハロアルキル基、C3-C6アルケニル基、C3-C6ハロアルケニル基、C3-C6アルキニル基、C3-C6ハロアルキニル基、C3-C6シクロアルキル基、(C1-C6アルキル)カルボニル基、(C1-C6ハロアルキル)カルボニル基、(C1-C6アルコキシ)カルボニル基、(C1-C6ハロアルコキシ)カルボニル基、(C3-C6アルケニルオキシ)カルボニル基、(C3-C6ハロアルケニルオキシ)カルボニル基、(C3-C6アルキニルオキシ)カルボニル基、(C3-C6ハロアルキニルオキシ)カルボニル基またはC1-C3アルキルスルホニル基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 W^1 - W^2 = W^3 - W^4 、Xおよび Z^1 は前記と同じ意味を表す。)

該反応は溶媒の存在下又は非存在下、塩基の存在下又は非存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、水およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物類、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデック-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン等の第3級アミン類およびピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(20)で示される化合物1モルに対して式(21)で示される化合物が通常1~3モルの割合であり、塩基が通常1~3モルの割合である。

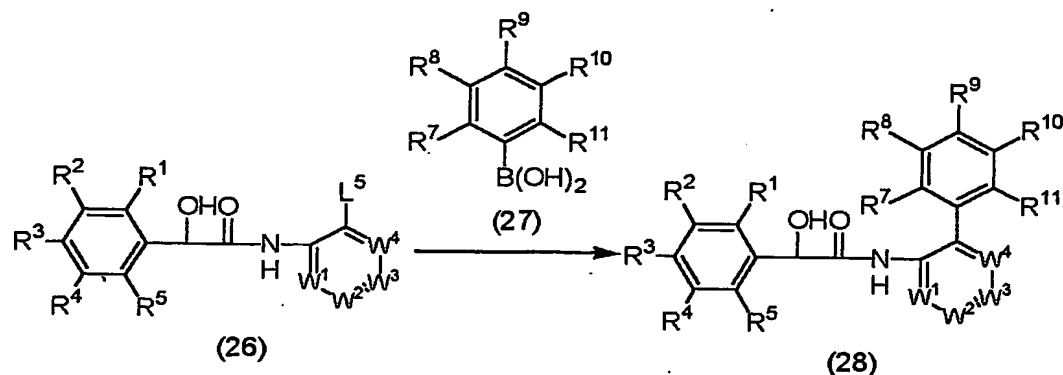
反応時間は通常1~24時間の範囲であり、反応温度は0~150℃の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(22)で示される本発明化合物を単離することができる。単離された式(22)で示される本発明化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0045】

(製造法9)

本発明化合物のうち式(28)で示される化合物は、式(26)で示される化合物と式(27)で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。



(式中、 L^5 は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および $W^1-W^2=W^3-W^4$ は前記と同じ意味を表す。)

【0046】

該反応は通常溶媒中、触媒の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-プロパノール等のアルコール類、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類水およびこれらの混合物等があげられる。

該反応に用いられる触媒としては、酢酸パラジウム、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、{1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}ジクロロパラジウム塩化メチレン錯体、およびビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロライド等のパラジウム化合物があげられる。

反応に用いられる試剂量は、式(26)で示される化合物1モルに対して式(27)で示される化合物が通常1~5モルの割合であり、触媒が通常0.001~0.1モルの割合である。

該反応は必要に応じて塩基(酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸カリウム、リン酸三カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基があげられる。)および/または相間移動触媒(テトラブチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩があげられる。)の存在下で行

うこともできる。

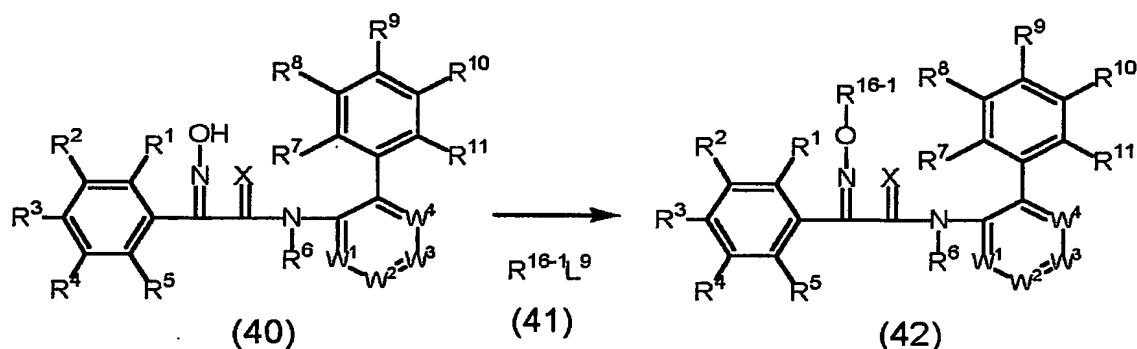
反応時間は通常 0.5 ～ 24 時間の範囲であり、反応温度は通常 50 ～ 120 °C の範囲である。

反応終了後は反応混合物をそのまま濾過し、濾液を濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式 (28) で示される本発明化合物を単離することができる。単離された式 (28) で示される本発明化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0047】

(製造法 10)

本発明化合物のうち式 (42) で示される化合物は、式 (40) で示される化合物と式 (41) で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。



(式中、 L^9 は塩素原子、臭素原子およびメタンスルホニルオキシ基を表し、 R^{16-1} はC1-C6アルキル基、C1-C6ハロアルキル基、C3-C6アルケニル基、C3-C6ハロアルケニル基、C3-C6アルキニル基、C3-C6ハロアルキニル基またはC3-C6シクロアルキル基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 $W^1-W^2=W^3-W^4$ およびXは前記と同じ意味を表す。)

該反応は溶媒の存在下又は非存在下で、塩基の存在下又は非存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キ

シレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、N，N－ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類および水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物類があげられる。

反応に用いられ試剤の量は、式（４０）で示される化合物１モルに対して式（４１）で示される化合物が通常１～３モルの割合であり、塩基が通常１～１０モルの割合である。

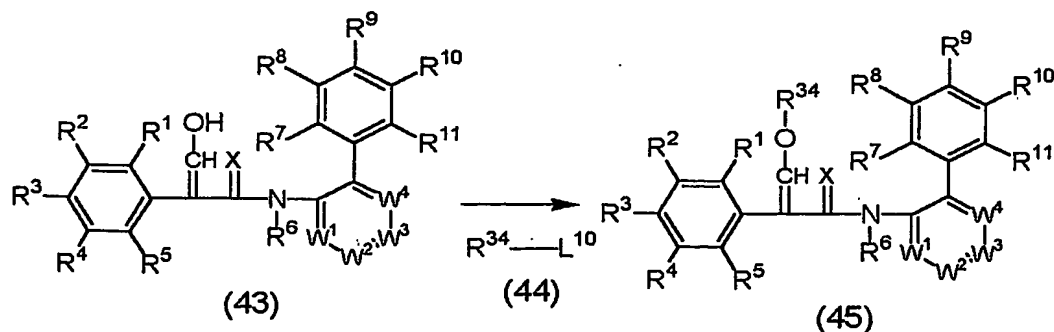
反応時間は通常１～２４時間の範囲であり、反応温度は０～１５０℃の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式（４２）で示される本発明化合物を単離することができる。単離された式（４２）で示される本発明化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【 0 0 4 8 】

（製造法 1 1）

本発明化合物のうち式（４５）で示される化合物は、式（４３）で示される化合物と式（４４）で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。



〔式中、 L^{10} は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、p－トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基等の脱離基を表し、 R^{34} はC 1－C 6アルキル基、C 1－C 6ハロアルキル基、C 3－C 6アルケニル基、C 3－C 6ハロアル

ケニル基、C₃-C₆アルキニル基、C₃-C₆ハロアルキニル基またはC₃-C₆シクロアルキル基を表し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、W¹-W²=W³-W⁴およびXは前記と同じ意味を表す。]

該反応は溶媒の存在下又は非存在下、塩基の存在下又は非存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物類、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデック-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン等の第3級アミン類およびピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(43)で示される化合物1モルに対して式(44)で示される化合物が通常1~3モルの割合であり、塩基が通常1~5モルの割合である。

反応時間は通常1~24時間の範囲であり、反応温度は0~150℃の範囲である。

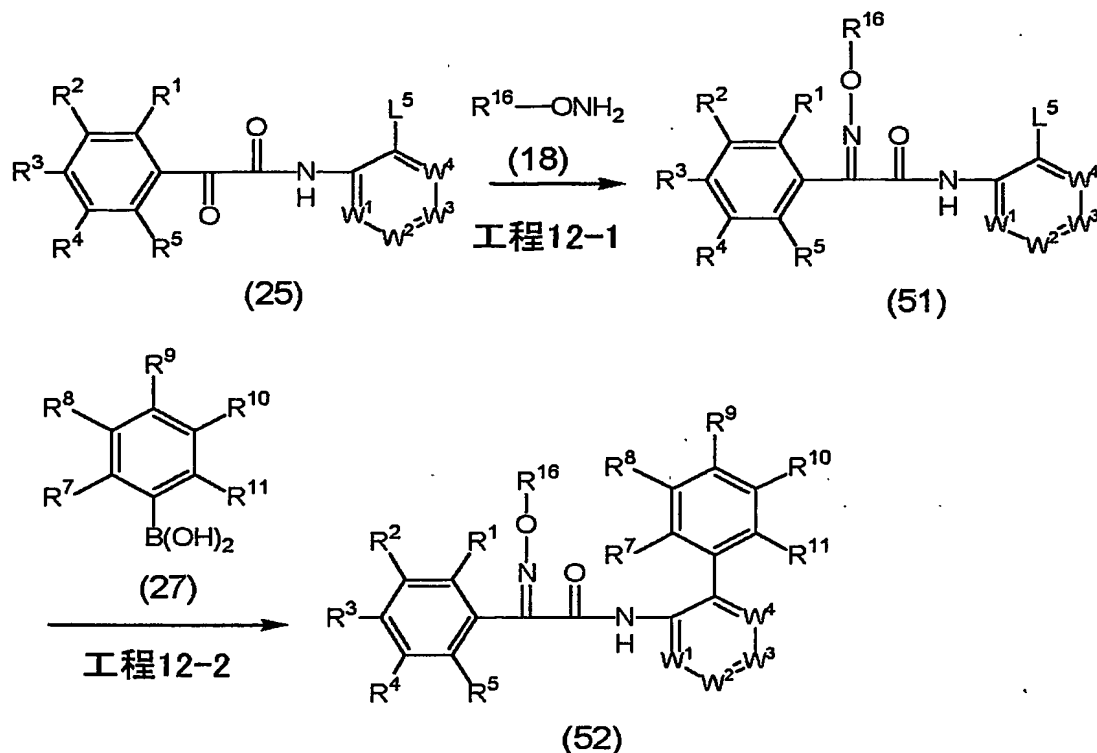
反応終了後の反応混合物は、有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(45)で示される本発明化合物を単離することができる。単離された式(45)で示される本発明化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0049】

(製造法12)

本発明化合物のうち式(52)で示される化合物は式(25)で示される化合物

と式(18)で示される化合物またはその塩とを反応させて式(51)で示される化合物をえて(工程12-1)、次いで式(51)で示される化合物と式(27)で示される化合物とを反応させる(工程12-2)ことにより製造することができる。



(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{16}, W^1-W^2=W^3-W^4$ および L^5 は前記と同じ意味を表す。)

【0050】

(工程12-1)

該反応は通常溶媒の存在下、塩基の存在下又は非存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類およびこれらの混

合物等があげられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩類、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデック-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン等の第3級アミン類およびピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物があげられる。

反応に用いられる塩基の量は、式(25)で示される化合物1モルに対して、通常触媒量～10モルの割合である。反応に用いられる式(18)で示される化合物またはその塩の量は、式(25)で示される化合物1モルに対して通常1～10モルの割合である。

反応時間は通常1～24時間の範囲であり、反応温度は通常0～150℃の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、有機溶媒抽出し、有機層を必要に応じて酸性水等で洗浄してから乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(51)で示される化合物を単離することができる。単離された式(51)で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0051】

(工程12-2)

該反応は通常溶媒中、触媒の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-プロパノール等のアルコール類、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、水およびこれらの混合物等があげられる。

該反応に用いられる触媒としては、酢酸パラジウム、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、{1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}ジクロロパラジウム塩化メチレン錯体およびビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロライド等のパラジウム化合物があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(51)で示される化合物1モルに対して式(27)で示される化合物が通常1～5モルの割合であり、触媒が通常0.001～0.1モルの割合である。

該反応は必要に応じて塩基(酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸カリウム、リン酸三カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基があげられる。)および/または相間移動触媒(テトラブチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩があげられる。)の存在下で行うこともできる。

反応時間は通常0.5～24時間の範囲であり、反応温度は通常50～120℃の範囲である。

反応終了後は例えば以下の方法の後処理操作に付すことにより、式(52)で示される本発明化合物を単離することができる。

- ①反応混合物を有機溶媒抽出し、得られた有機層を乾燥、濃縮する方法
 - ②反応混合物に必要な応じて有機溶媒を加えた後、濾過し、濾液を濃縮する方法
- 単離された式(52)で示される本発明化合物はクロマトグラフィー、再結晶等の操作によりさらに精製することもできる。

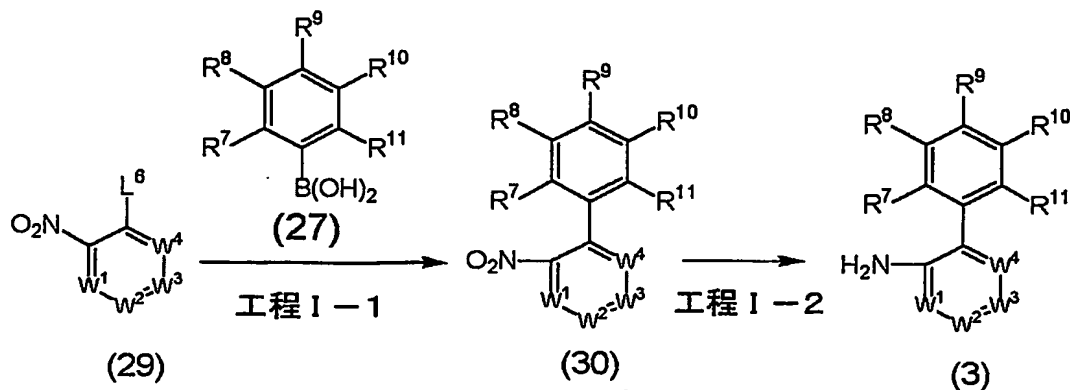
【0052】

次に本発明化合物の中間体化合物の製造法について説明する。

本発明化合物の製造中間体のうち式(3)で示される化合物は、例えば(中間体製造法1)または(中間体製造法2)に従って製造することができる。

【0053】

(中間体製造法1)



(式中、 L^6 は塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および $W^1-W^2=W^3-W^4$ は前記と同じ意味を表す。)

【0054】

(工程 I - 1)

式(30)で示される化合物は、式(29)で示される化合物と式(27)で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中、触媒の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-プロパノール等のアルコール類、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、水およびこれらの混合物等があげられる。

該反応に用いられる触媒としては、酢酸パラジウム、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、{1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}ジクロロパラジウム塩化メチレン錯体およびビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロライド等のパラジウム化合物があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(29)で示される化合物1モルに対して式(27)で示される化合物が通常1~5モルの割合であり、触媒が通常0.001~0.1モルの割合である。

該反応は必要に応じて塩基(酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸カリウム、リン酸三カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基があげられる。)および/または相間移動触媒(テトラブチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩があげられる。)の存在下で行うこともできる。

反応時間は通常0.5~24時間の範囲であり、反応温度は通常50~120℃の範囲である。

反応終了後は例えば以下の方法の後処理操作に付すことにより、式(30)で示される化合物を単離することができる。

- (1) 反応混合物を有機溶媒抽出し、得られた有機層を乾燥、濃縮する方法
- (2) 反応混合物に必要な応じて有機溶媒を加えた後、濾過し、濾液を濃縮する方法。単離された式(30)で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等の操作によりさらに精製することもできる。

【0055】

(工程 I-2)

式(3)で示される化合物は、式(30)で示される化合物を還元反応に付すことにより製造することができる。

該還元反応は例えば、式(30)で示される化合物を水素化触媒の存在下に水素により還元する方法((工程 I-1-1)と記す。)、および式(30)で示される化合物を酸性水の存在下に鉄により還元する方法((工程 I-1-2)と記す。)があげられる。

【0056】

(工程 I-1-1)

本工程の反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類があげられる。

該反応に用いられる水素化触媒としては、パラジウム-炭素等のパラジウム触媒、および白金-炭素等の白金触媒等があげられる。

反応に用いられる水素の量は、式(30)で示される化合物1モルに対して通常3~10モルの割合であり、触媒が通常0.001~0.1モルの割合である。

反応時間は通常1~24時間の範囲であり、反応温度は通常20~50℃の範囲である。

反応終了後は反応混合物を濾過し、濾液を濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(3)で示される化合物を単離することができる。単離された式(3)で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等の操作によりさらに精製することもできる。

【0057】

(工程 I-1-2)

本工程の反応に用いられる酸性水としては、酢酸水、希塩酸、硫酸水等があげられる。該反応は必要に応じて酢酸エチル等のエステル類、テトラヒドロフラン等のエーテル類の存在下で行うことができる。

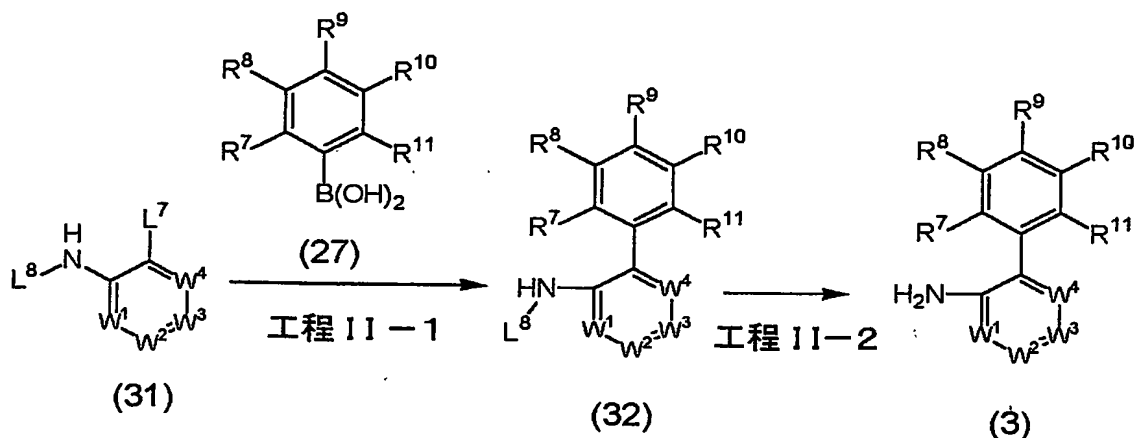
反応に用いられる鉄は通常粉状のものが使用され、その量は式(30)で示される化合物1モルに対して通常6～30モルの割合である。

該反応の反応時間は通常0.1～10時間の範囲、反応温度は通常40～100℃の範囲である。

反応終了後の反応混合物は濾過し、得られた濾液を塩基性水（飽和炭酸水素ナトリウム水等）で洗浄してから、有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮することにより式(3)で示される化合物を単離することができる。単離された式(3)で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等の操作によりさらに精製することもできる。

【0058】

(中間体製造法2)



(式中、 L^7 は塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子を表し、 L^8 はC1-C5アルキルカルボニル基（アセチル基、ピバロイル基等）を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および $W^1-W^2=W^3-W^4$ は前記と同じ意味を表す。)

【0059】

(工程 II-1)

式(32)で示される化合物は、式(31)で示される化合物と式(27)で

示される化合物とを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中、触媒の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-プロパノール等のアルコール類、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、水およびこれらの混合物等があげられる。

該反応に用いられる触媒としては、酢酸パラジウム、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、{1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}ジクロロパラジウム塩化メチレン錯体およびビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロライド等のパラジウム化合物があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(31)で示される化合物1モルに対して式(27)で示される化合物が通常1~5モルの割合であり、触媒が通常0.001~0.1モルの割合である。

該反応は必要に応じて塩基(酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸カリウム、リン酸三カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基があげられる。)および/または相間移動触媒(テトラブチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩があげられる。)の存在下で行うこともできる。

反応時間は通常0.5~24時間の範囲であり、反応温度は通常50~120℃の範囲である。

反応終了後は例えば以下の方法の後処理操作を行うことにより式(32)で示される化合物を単離することができる。

- (1) 反応混合物を有機溶媒抽出し、得られた有機層を乾燥、濃縮する方法
- (2) 反応混合物を濾過し、濾液を濃縮する方法
- (3) 反応混合物をそのまま濃縮する方法

単離された式(3)で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶などの操作によりさらに精製することもできる。

【0060】

(工程II-2)

式(3)で示される化合物は、式(32)で示される化合物を塩基(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)存在下、加水分解することにより製造することができる。

反応に用いられる溶媒としては、水とメタノール、エタノール等のアルコール類または1,4-ジオキサン等のエーテル類との混合物等があげられる。

反応時間は通常1~24時間の範囲であり、反応温度は通常20~100℃の範囲である。

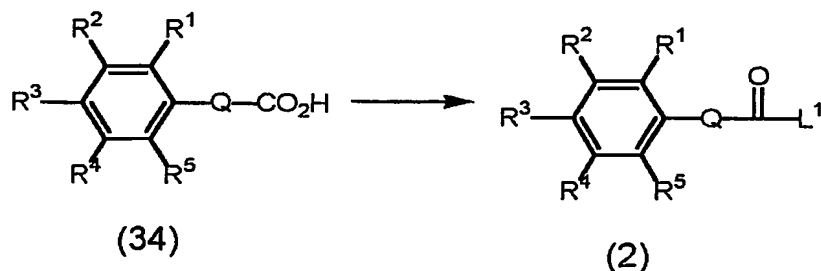
反応終了後は反応混合物を有機溶媒抽出し、得られた有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(3)で示される化合物を単離することができる。単離された式(3)で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等の操作によりさらに精製することもできる。

【0061】

本発明化合物の製造中間体のうち式(2)で示される化合物は、(中間体製造法3)に従って製造することができる。すなわち、式(2)で示される化合物は、式(34)で示される化合物とハロゲン化剤(塩化チオニル、臭化チオニル等)とを反応させることにより製造することができる。

【0062】

(中間体製造法3)



(式中、 L^1 は塩素原子または臭素原子を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 およびQは、前記と同じ意味を表す。)

【0063】

該反応は通常溶媒の存在下または非存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等があげられる。

反応に用いられるハロゲン化剤の量は、式（34）で示される化合物1モルに対して通常1～5モルの割合である。

反応時間は通常0.5～24時間の範囲であり、反応温度は通常50～120℃の範囲である。

反応終了後は反応混合物を濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式（2）で示される化合物を単離することができる。

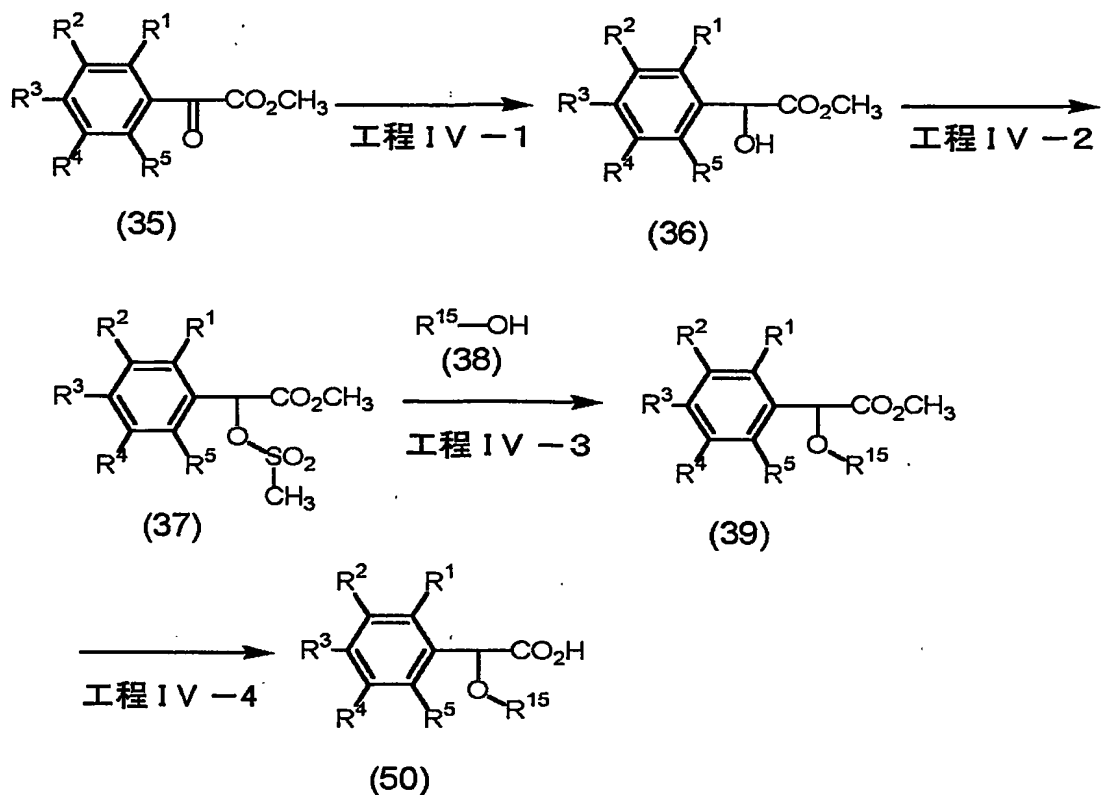
【0064】

本発明化合物の中間体である式（34）で示される化合物のうちあるものは、国際特許公開W001/95721号公報、国際特許公開W000/41998号公報、国際特許公開W096/23763号公報、または国際特許公開W096/31464号公報に記載された方法に準じて製造することができる。

また、式（34）で示される化合物のうち、式（50）で示される化合物は、（中間体製造法4）に従って製造することができる。

【0065】

（中間体製造法4）



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^{15} は、前記と同じ意味を表す。)

【0066】

(工程IV-1)

式(36)で示される化合物は式(35)で示される化合物と還元剤とを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウムまたは水素化ホウ素カリウムがあげられる。

反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、水およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる還元剤の量は、式(35)で示される化合物1モルに対して、通常0.25~3モルの割合である。

反応時間は通常瞬時～24時間の範囲であり、反応温度は通常－20～100℃の範囲である。

反応終了後は反応混合物を有機溶媒抽出し、得られた有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(36)で示される化合物を単離することができる。単離された式(36)で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等の操作によりさらに精製することもできる。

【0067】

(工程IV-2)

式(37)で示される化合物は、式(36)で示される化合物と塩化メタンスルホニルとを反応させることにより製造することができる。

該反応は溶媒の存在下又は非存在下、通常塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物類、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデック-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン等の第3級アミン類およびピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(36)で示される化合物1モルに対して塩化メタンスルホニルが通常1～3モルの割合、塩基が通常1～10モルの割合である。

反応時間は通常1～24時間の範囲であり、反応温度は－20～100℃の範囲である。

反応終了後は反応混合物を濃縮し、得られる残渣に有機溶媒を加え、これを濾過して、濾液を濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(37)で示される化合物を単離することができる。

【0068】

(工程IV-3)

式(39)で示される化合物は式(37)で示される化合物と式(38)で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。

該反応は溶媒の存在下又は非存在下、塩基の存在下又は非存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物類、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデック-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン等の第3級アミン類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(37)で示される化合物1モルに対して式(38)で示される化合物が通常1モル～過剰量の割合であり、塩基が通常触媒量～5モルの割合である。

反応時間は通常1～24時間の範囲であり、反応温度は50～150℃の範囲である。

反応終了後は例えば以下の方法の後処理操作を行うことにより式(39)で示される化合物を単離することができる。

- ①反応混合物を有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する方法
- ②反応混合物に必要な応じてトルエン等の有機溶媒を加えて濃縮する方法

単離された式 (39) で示される化合物は再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0069】

(工程 IV-4)

式 (50) で示される化合物は、式 (39) で示される化合物を塩基 (水酸化リチウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等) の存在下で加水分解反応に付すことにより製造することができる。

該反応は通常水とメタノール、エタノール等のアルコール類との混合物等の溶媒中で行われる。

反応に用いられる塩基の量は、式 (39) で示される化合物 1 モルに対して通常 1 ~ 20 モルの割合である。

反応時間は通常 0.5 ~ 24 時間の範囲であり、反応温度は通常 0 ~ 120℃ の範囲である。

反応終了後は反応混合物を塩酸等の酸で酸性にした後、有機溶媒抽出し、得られた有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式 (50) で示される化合物を単離することができる。単離された式 (50) で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等の操作によりさらに精製することもできる。

【0070】

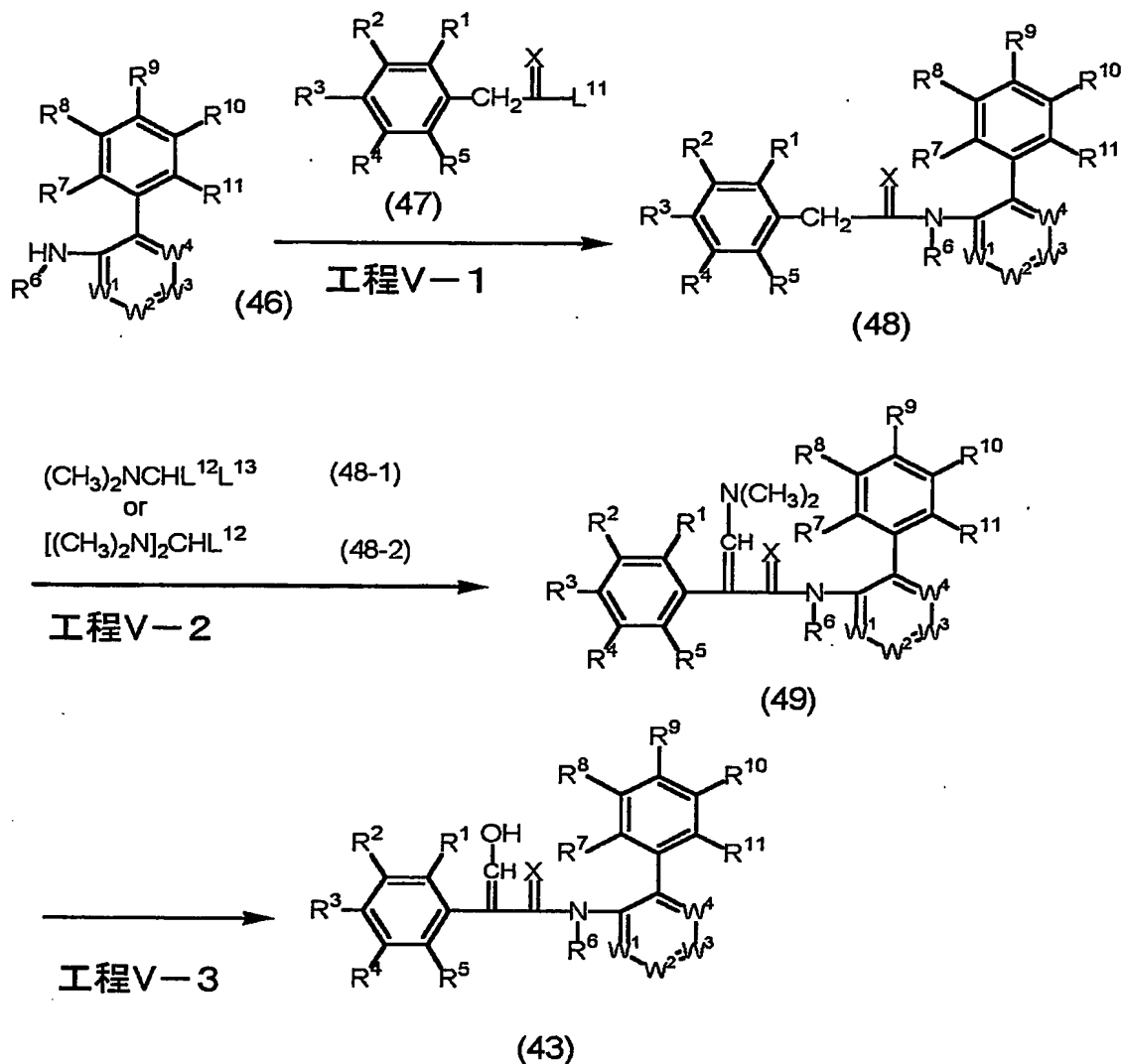
なお、このようにして製造することができる式 (50) で示される化合物のうち、 R^1 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^{15} が 2-プロピニル基である化合物は本発明中間体である。

【0071】

本発明化合物の製造中間体のうち式 (43) で示される化合物は例えば (中間体製造法 V) に従って製造することができる。

【0072】

(中間体製造法 5)



[式中、 L^{11} は塩素原子または臭素原子を表し、 L^{12} および L^{13} は同一または相異なり、メトキシ基等のアルコキシ基を表し、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, W^1-W^2=W^3-W^4$ および X は前記と同じ意味を表す。]

【0073】

(工程V-1)

式(48)で示される化合物は、式(46)で示される化合物と式(47)で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。

該反応は溶媒の存在下又は非存在下、通常塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエ

ーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、N，N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデック-7-エン、1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン等の第3級アミン類およびピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(46)で示される化合物1モルに対して式(47)で示される化合物が通常0.5～2モルの割合、塩基が1～10モルの割合である。

反応時間は通常0.1～24時間の範囲であり、反応温度は0～150℃の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(48)で示される化合物を単離することができる。単離された式(48)で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0074】

(工程V-2)

式(49)で示される化合物は、式(48)で示される化合物と式(48-1)で示される化合物または式(48-2)で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。

該反応は溶媒の存在下または非存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1，4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ト-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン等の芳香族炭化水素類

、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ピリジン、トリエチルアミン、N，N-ジメチルアニリン等の有機塩基類、N，N-ジメチルホルムアミド又はこれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられる試剤の量は、式（48）で示される化合物1モルに対して式（48-1）で示される化合物または式（48-2）で示される化合物が通常1～10モルの割合である。

反応時間は通常1～24時間の範囲であり、反応温度は50～150℃の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式（49）で示される化合物を単離することができる。単離された式（49）で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

（工程V-3）

式（43）で示される化合物は、式（49）で示される化合物と水とを酸の存在下に反応させることにより製造することができる。

該反応は、水を溶媒として行うこともでき、また水と他の有機溶媒との混合物中で行うこともできる。

他の有機溶媒としては、1，4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル等のニトリル類、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド又はこれらの混合物があげられる。

反応に用いられる酸としては、塩酸、硫酸およびp-トルエンスルホン酸等があげられる。

反応に用いられる酸の量は、式（49）で示される化合物1モルに対して通常0.1～100モルの割合である。

反応時間は通常1～24時間の範囲であり、反応温度は20～100℃の範囲である。

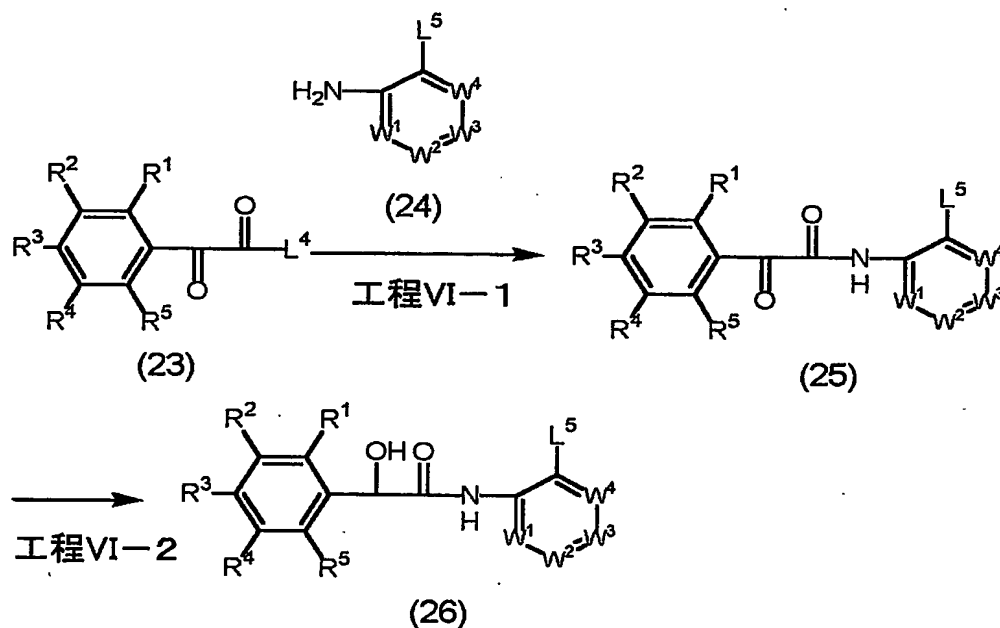
反応終了後の反応混合物は、有機溶媒抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(43)で示される化合物を単離することができる。単離された式(43)で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0075】

本発明化合物の製造中間体のうち式(26)で示される化合物は、(中間体製造法6)に従って製造することができる。

【0076】

(中間体製造法6)



(式中、 L^4 は塩素原子または臭素原子を表し、 L^5 は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 および $W^1-W^2=W^3-W^4$ は前記と同じ意味を表す。)

【0077】

(工程VI-1)

式(25)で示される化合物は、式(23)で示される化合物と式(24)で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中、通常塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、

エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデック-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン等の第3級アミン類およびピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物類があげられる。

反応に用いられる試剤の量は、式(23)で示される化合物1モルに対して、式(23)で示される化合物が、通常1～3モルの割合であり、塩基が通常1～10モルの割合である。

反応時間は通常1～24時間の範囲であり、反応温度は通常-20～100℃の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、有機溶媒抽出し、有機層を必要に応じて酸性水、塩基性水等で洗浄してから、乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(25)で示される化合物を単離することができる。単離された式(25)で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0078】

(工程VI-2)

式(26)で示される化合物は、式(25)で示される化合物と還元剤とを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウムまたは水素化ホウ素カリウムがあげられる。

反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール

等のアルコール類、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、水およびこれらの混合物等があげられる。

反応に用いられる還元剤の量は、式(25)で示される化合物1モルに対して、通常0.25～3モルの割合である。

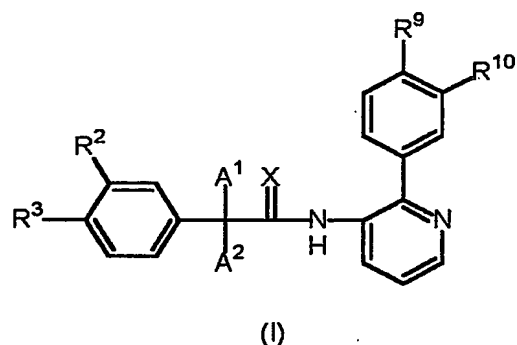
反応時間は通常瞬時～24時間の範囲であり、反応温度は通常-20～100℃の範囲である。

反応終了後は反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液等の酸性水に加えてから有機溶媒抽出し、得られた有機層を必要に応じて塩基性水で洗浄してから乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(26)で示される化合物を単離することができる。単離された式(26)で示される化合物はクロマトグラフィー、再結晶等の操作によりさらに精製することもできる。

【0079】

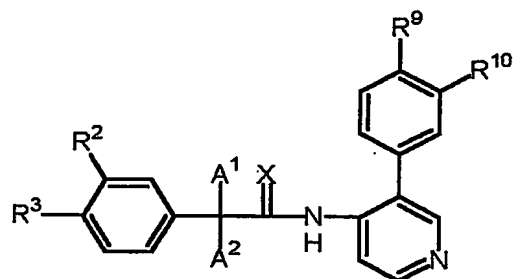
次に本発明化合物の具体例を以下に示す。

式(I)で示される化合物



【0080】

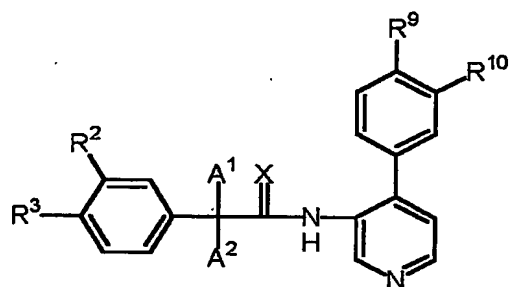
式(II)で示される化合物



(II)

【0081】

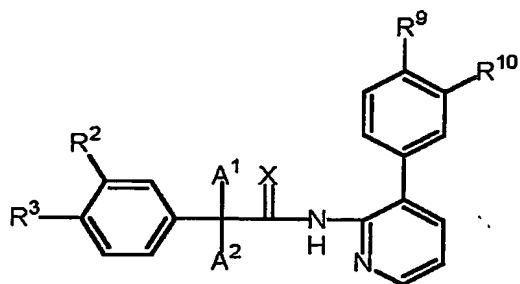
式 (III) で示される化合物



(III)

【0082】

式 (IV) で示される化合物



(IV)

【0083】

上記式 (I) ~ (IV) において R^2 、 R^3 、 A^1 、 A^2 、 R^9 、 R^{10} および X は下記 (表1) ~ (表9) に示す各置換基の組合せを表す。

【0084】

【表 1】

R ²	R ³	A ¹	A ²	R ⁹	R ¹⁰	X
H	H	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₂ CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH(CH ₃) ₂	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH=CH ₂	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	C≡CH	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	C≡CCH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	OCH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	OCH ₂ CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH=CH-CH=CH-		H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
CH ₃	H	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
Cl	H	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
CH ₃	CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
Cl	Cl	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	H	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	S
H	Cl	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	S
H	Br	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	S
H	CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	S
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	S

【0085】

【表 2】

R ²	R ³	A ¹	A ²	R ⁹	R ¹⁰	X
H	H	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₂ CH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH(CH ₃) ₂	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH=CH ₂	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	C≡CH	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	C≡CCH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	OCH ₂ CH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH=CH-CH=CH-		H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
CH ₃	H	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
Cl	H	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
CH ₃	CH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
Cl	Cl	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	O
H	H	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	S
H	Cl	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	S
H	Br	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	S
H	CH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	S
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OH	OCH ₃	OCH ₃	S

【0086】

【表 3】

R ²	R ³	A ¹	A ²	R ⁹	R ¹⁰	X
H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₂ CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH(CH ₃) ₂	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH=CH ₂	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	C≡CH	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	C≡CCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	OCH ₂ CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH=CH-CH=CH-		H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
CH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
Cl	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
Cl	Cl	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S
H	Cl	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S
H	Br	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S
H	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S

【 0 0 8 7 】

【表 4】

R ²	R ³	A ¹	A ²	R ⁹	R ¹⁰	X
H	H	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₂ CH ₃	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH(CH ₃) ₂	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH=CH ₂	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	C≡CH	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	C≡CCH ₃	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	OCH ₃	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	OCH ₂ CH ₃	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
-CH=CH-CH=CH-		=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
CH ₃	H	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
Cl	H	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
CH ₃	CH ₃	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
Cl	Cl	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	H	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	S
H	Cl	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	S
H	Br	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	S
H	CH ₃	=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	S
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		=NOCH ₃		OCH ₃	OCH ₃	S

【 0 0 8 8 】

【表 5】

R ²	R ³	A ¹	A ²	R ⁹	R ¹⁰	X
H	H	H	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	H	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	H	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	H	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	H	H	OCH ₂ CF ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	H	OCH ₂ CF ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	H	OCH ₂ CF ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	H	OCH ₂ CF ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	H	OCH ₂ CF ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ CF ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	H	H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	H	H	OCH ₂ CH=CH ₂	OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	H	OCH ₂ CH=CH ₂	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	H	OCH ₂ CH=CH ₂	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	H	OCH ₂ CH=CH ₂	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	H	OCH ₂ CH=CH ₂	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ CH=CH ₂	OCH ₃	OCH ₃	O
CH ₃	H	H	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O

【0089】

【表 6】

R ²	R ³	A ¹	A ²	R ⁹	R ¹⁰	X
H	H	=NOCH ₂ CH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	=NOCH ₂ CH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	=NOCH ₂ CH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	=NOCH ₂ CH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	=NOCH ₂ CH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
H	H	=NOCH ₂ F		OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	=NOCH ₂ F		OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	=NOCH ₂ F		OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	=NOCH ₂ F		OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	=NOCH ₂ F		OCH ₃	OCH ₃	O
H	H	=CCl ₂		OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	=CCl ₂		OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	=CCl ₂		OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	=CCl ₂		OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	=CCl ₂		OCH ₃	OCH ₃	O
H	H	=CHOCH ₂ F		OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	=CHOCH ₂ F		OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	=CHOCH ₂ F		OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	=CHOCH ₂ F		OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	=CHOCH ₂ F		OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		=NOCH ₂ CH ₃		OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		=NOCH ₂ F		OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		=CCl ₂		OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		=CHOCH ₂ F		OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		=CCl ₂		OCH ₃	OCH ₃	S

【 0 0 9 0 】

【表 7】

R ²	R ³	A ¹	A ²	R ⁹	R ¹⁰	X
H	H	H	OCO ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	H	OCO ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	H	OCO ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	H	OCO ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	H	OCO ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCO ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	H	H	OCO ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	H	OCO ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	H	OCO ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	H	OCO ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	H	OCO ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCO ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	H	H	OCH ₂ C≡CCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	H	OCH ₂ C≡CCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	H	OCH ₂ C≡CCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	H	OCH ₂ C≡CCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	H	OCH ₂ C≡CCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH(CH ₃)C≡CCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	H	H	OCH(CH ₃)C≡CCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	F	H	OCH(CH ₃)C≡CCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	H	OCH(CH ₃)C≡CCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	Br	H	OCH(CH ₃)C≡CCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	H	OCH(CH ₃)C≡CCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH(CH ₃)C≡CCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ C≡CCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O

【0091】

【表 8】

R ²	R ³	A ¹	A ²	R ⁹	R ¹⁰	X
H	H	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	O
H	F	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	O
H	Cl	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	O
H	Br	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	O
H	CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	O
H	H	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	O
H	F	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	O
H	Cl	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	O
H	Br	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	O
H	CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	O
H	H	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	O
H	F	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	O
H	Cl	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	O
H	Br	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	O
H	CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	O
H	H	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₂ CH ₃	O
H	F	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₂ CH ₃	O
H	Cl	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₂ CH ₃	O
H	Br	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₂ CH ₃	O
H	CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₂ CH ₃	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ CH=CH ₂	OCH ₃	OCH ₂ CH ₃	O
H	CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	S

【0092】

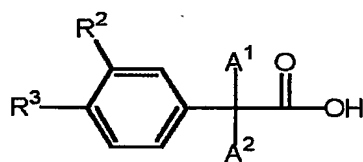
【表 9】

R ²	R ³	A ¹	A ²	R ⁹	R ¹⁰	X
H	H	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₂ C≡CH	O
H	F	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₂ C≡CH	O
H	Cl	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₂ C≡CH	O
H	Br	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₂ C≡CH	O
H	CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₂ C≡CH	O
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ C≡CH	OCH ₃	OCH ₂ C≡CH	O

【 0 0 9 3 】

次に本発明中間体の例を示す。

式 (V) で示される化合物



(V)

式 (V) 中、R²、R³、A¹およびA²は (表 1 0) に示す置換基の組合せを表す。

【 0 0 9 4 】

【表 1 0】

R ²	R ³	A ¹	A ²
H	H	H	OCH ₂ C≡CH
H	F	H	OCH ₂ C≡CH
H	Cl	H	OCH ₂ C≡CH
H	Br	H	OCH ₂ C≡CH
H	CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH
H	CH ₂ CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH
H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH
H	CH(CH ₃) ₂	H	OCH ₂ C≡CH
H	CH=CH ₂	H	OCH ₂ C≡CH
H	C≡CH	H	OCH ₂ C≡CH
H	C≡CCH ₃	H	OCH ₂ C≡CH
H	OCH ₃	H	OCH ₂ C≡CH
H	OC ₂ H ₅	H	OCH ₂ C≡CH
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ C≡CH
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	OCH ₂ C≡CH
-CH=CH-CH=CH-		H	OCH ₂ C≡CH
CH ₃	H	H	OCH ₂ C≡CH
Cl	H	H	OCH ₂ C≡CH
CH ₃	CH ₃	H	OCH ₂ C≡CH
Cl	Cl	H	OCH ₂ C≡CH

【 0 0 9 5】

本発明化合物が防除効力を有する植物病害としては、例えば藻菌類による病害があげられ、具体的には例えば次の病害が挙げられる。

蔬菜類、ダイコンのべと病 (*Peronospora brassicae*)、ホウレンソウのべと病 (*Peronospora spinaciae*)、タバコのべと病 (*Peronospora tabacina*)、ウリ類のべと病 (*Pseudoperonospora cubensis*)、ブドウのべと病 (*Plasmopara viti*)

cola)、リンゴ、イチゴ、ヤクヨウニンジンの疫病 (Phytophthora cactorum)、
 トマト、キュウリの灰色疫病 (Phytophthora capsici)、パイナップルの疫病 (Phytophthora cinnamomi)、ジャガイモ、トマトの疫病 (Phytophthora infestans)、
 タバコ、ソラマメ、ネギの疫病 (Phytophthora nicotianae var. nicotianae)、
 ホウレンソウの立枯病 (Pythium sp.)、キュウリ苗立枯病 (Pythium aphanidermatum)、
 コムギ褐色雪腐病 (Pythium sp.)、タバコ苗立枯病 (Pythium debaryanum)、
 ダイズのPythium rot (Pythium aphanidermatum, P. debaryanum, P. irregulare, P. myriotylum, P. ultimum)。

【 0 0 9 6 】

本発明の植物病害防除剤は本発明化合物そのものであってもよいが、通常は固体担体、液体担体、界面活性剤その他の製剤用補助剤と混合し、乳剤、水和剤、顆粒水和剤、フロアブル剤、粉剤、粒剤等に製剤化されている。これらの製剤は本発明化合物を通常 0.1 ~ 90 重量%含有する。

【 0 0 9 7 】

製剤化の際に用いられる固体担体としては、例えば、カオリンクレー、アッタパルジャイトクレー、ベントナイト、モンモリロナイト、酸性白土、パイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石等の鉱物、トウモロコシ穂軸粉、クルミ殻粉等の天然有機物、尿素等の合成有機物、炭酸カルシウム、硫酸アンモニウム等の塩類、合成含水酸化珪素等の合成無機物等からなる微粉末あるいは粒状物等が挙げられ、液体担体としては、例えば、キシレン、アルキルベンゼン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、セロソルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、ダイズ油、綿実油等の植物油、石油系脂肪族炭化水素類、エステル類、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水が挙げられる。

【 0 0 9 8 】

界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリースルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアールエーテルリン酸エステル塩、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホネートホルムアルデヒド重縮合物等の陰イオン界面活性剤およびポリオキシエチレンア

ルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルポリオキシプロピレンブ
ロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤が挙げら
れる。

【0099】

その他の製剤用補助剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニル
ピロリドン等の水溶性高分子、アラビアガム、アルギン酸およびその塩、CMC
(カルボキシメチルセルロース)、ザンサンガム等の多糖類、アルミニウムマグ
ネシウムシリケート、アルミナゾル等の無機物、防腐剤、着色剤、PAP(酸性
リン酸イソプロピル)、BHT等の安定化剤が挙げられる。

【0100】

本発明の植物病害防除剤は、例えば、植物体に処理することにより当該植物を
植物病害から保護するために用いられ、また、土壤に処理することにより当該土
壤に生育する植物を植物病害から保護するために用いられる。

【0101】

本発明の植物病害防除剤を植物体に茎葉処理することにより用いる場合又は土
壤に処理することにより用いる場合、その処理量は、防除対象植物である作物等
の種類、防除対象病害の種類、防除対象病害の発生程度、製剤形態、処理時期、
気象条件等によって変化させ得るが、 10000 m^2 あたり本発明化合物として
通常 $1\sim5000\text{ g}$ 、好ましくは $5\sim1000\text{ g}$ である。

【0102】

乳剤、水和剤、フロアブル剤等は通常を水で希釈して散布することにより処理
する。この場合、本発明化合物の濃度は通常 $0.0001\sim3$ 重量%、好ましく
は $0.0005\sim1$ 重量%の範囲である。粉剤、粒剤等は通常希釈することなく
そのまま処理する。

【0103】

また、本発明の植物病害防除剤は種子消毒等の処理方法で用いることもできる
。その方法としては、例えば、本発明化合物の濃度が $1\sim1000\text{ ppm}$ となる
ように調製した本発明の植物病害防除剤に植物の種子を浸漬する方法、植物の種
子に本発明化合物の濃度が $1\sim1000\text{ ppm}$ の本発明の植物病害防除剤を噴霧

もしくは塗沫する方法および植物の種子に本発明の植物病害防除剤を粉衣する方法があげられる。

【0104】

本発明の植物病害防除方法は、通常本発明の植物病害防除剤の有効量を、病害の発生が予測される植物若しくはその植物が生育する土壤に処理する、及び／又は病害の発生が確認された植物若しくはその植物が生育する土壤に処理することにより行われる。

【0105】

本発明の植物病害防除剤は通常、農園芸用植物病害防除剤、即ち畑地、水田、果樹園、茶園、牧草地、芝生地等の植物病害を防除するための植物病害防除剤として用いられる。

【0106】

本発明の植物病害防除剤は他の植物病害防除剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調節剤および／または肥料と共に用いることもできる。

【0107】

かかる植物病害防除剤の有効成分としては、例えば、クロロタロニル、フルアジナム、ジクロフルアニド、ホセチルーA1、環状イミド誘導体（キャプタン、キャプタホール、フォルペット等）、ジチオカーバメート誘導体（マンネブ、マンコゼブ、チラム、ジラム、ジネブ、プロピネブ等）、無機もしくは有機の銅誘導体（塩基性硫酸銅、塩基性塩化銅、水酸化銅、オキシシン銅等）、アシルアラニン誘導体（メタラキシル、フララキシル、オフレース、シプロフラン、ベナラキシル、オキサジキシル等）、ストロビルリン系化合物（クレソキシムメチル、アゾキシストロビン、トリフロキシストロビン、ピコキシストロビン、ピラクロストロビン、ジモキシストロビン等）、アニリノピリミジン誘導体（シプロジニル、ピリメタニル、メパニピリム等）、フェニルピロール誘導体（フェンピクロニル、フルジオキソニル等）、イミド誘導体（プロシミドン、イプロジオン、ピンクロゾリン等）、ベンズイミダゾール誘導体（カルベンダジム、ベノミル、チアベンダゾール、チオファネートメチル等）、アミン誘導体（フェンプロピモルフ、トリデモルフ、フェンプロピジン、スピロキサミン等）、アゾール誘導体（ブ

ロピコナゾール、トリアジメノール、プロクロラズ、ペンコナゾール、テブコナゾール、フルシラゾール、ジニコナゾール、ブロムコナゾール、エポキシコナゾール、ジフェノコナゾール、シプロコナゾール、メトコナゾール、トリフルミゾール、テトラコナゾール、マイクロブタニル、フェンブコナゾール、ヘキサコナゾール、フルキンコナゾール、トリティコナゾール、ビテルタノール、イマザリル、フルトリアホール等)、シモキサニル、ジメトモルフ、ファモキサドン、フェナミドン、イプロヴァリカルブ、ベンチアバリカルブ、シアゾファミド、ゾキサミド、エタボキサム、ニコピフェン、フェンヘキサミド、キノキシフェン、ジエトフェンカルブ及びアシベンゾラル S メチルが挙げられる。

【0108】

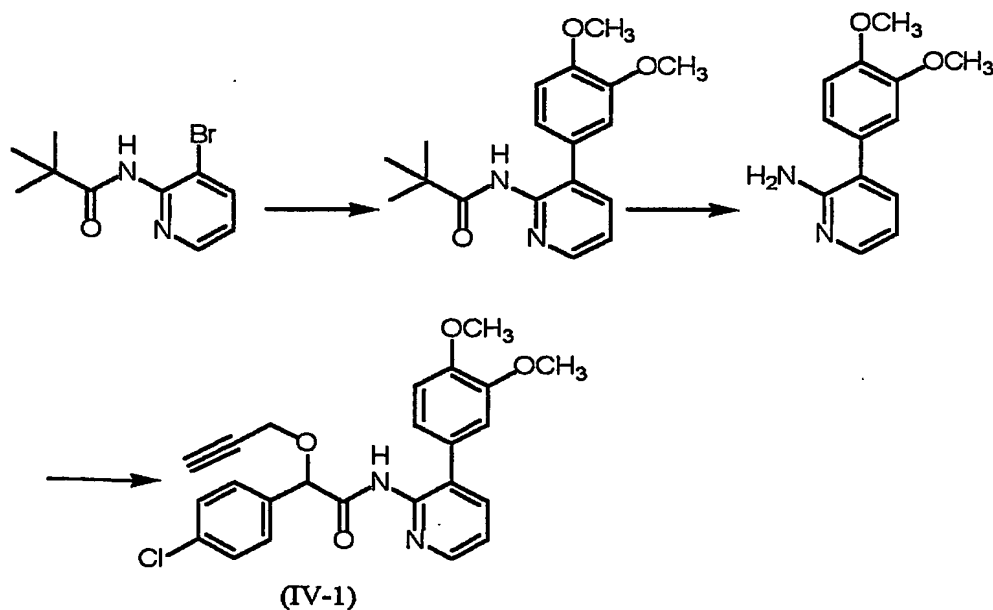
【実施例】

以下、本発明を製造例、製剤例及び試験例等によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例のみに限定されるものではない。

まず、本発明化合物の製造例を示す。

【0109】

製造例 1



N-(3-ブロモピリジン-2-イル)-2,2-ジメチルプロピオンアミド 2 g、3,4-ジメトキシフェニルホウ酸 1.4 g、リン酸三カリウム水和物 5

g、{1, 1'-ビス(ジフェニルフォスフィノ)フェロセン}ジクロロパラジウム(II)塩化メチレン錯体190mgおよびエチレングリコールジメチルエーテル50mlを混合し窒素雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。その後、反応混合物に水を加え酢酸エチルで抽出した。有機層を減圧下で濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒; 酢酸エチル)に付し、N-(3-(3, 4-ジメトキシフェニル)ピリジン-2-イル)-2, 2-ジメチルプロピオンアミド2.1gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.15 (9H, s)、3.89 (3H, s)、3.94 (3H, s)、6.87-6.98 (3H, m)、7.17 (1H, dd, $J=4.8\text{ Hz}$, 7.6 Hz)、7.61 (1H, dd, $J=2.0\text{ Hz}$, 7.6 Hz)、7.69 (1H, s)、8.47 (1H, dd, $J=2.0\text{ Hz}$, 4.8 Hz)

【0110】

N-(3-(3, 4-ジメトキシフェニル)ピリジン-2-イル)-2, 2-ジメチルプロピオンアミド2.1g、メタノール20mlおよび3M水酸化カリウム水溶液15mlの混合物を4時間加熱還流した。室温まで冷却した後、反応混合物に水を加え酢酸エチルで抽出した。有機層を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒; 酢酸エチル)に付し、2-アミノ-3-(3, 4-ジメトキシフェニル)ピリジン1.2gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 3.90 (3H, s)、3.93 (3H, s)、4.62 (2H, s)、6.74 (1H, dd, $J=4.9\text{ Hz}$, 7.3 Hz)、6.94-7.01 (3H, m)、7.36 (1H, dd, $J=1.7\text{ Hz}$, 7.3 Hz)、8.06 (1H, dd, $J=1.7\text{ Hz}$, 4.9 Hz)

【0111】

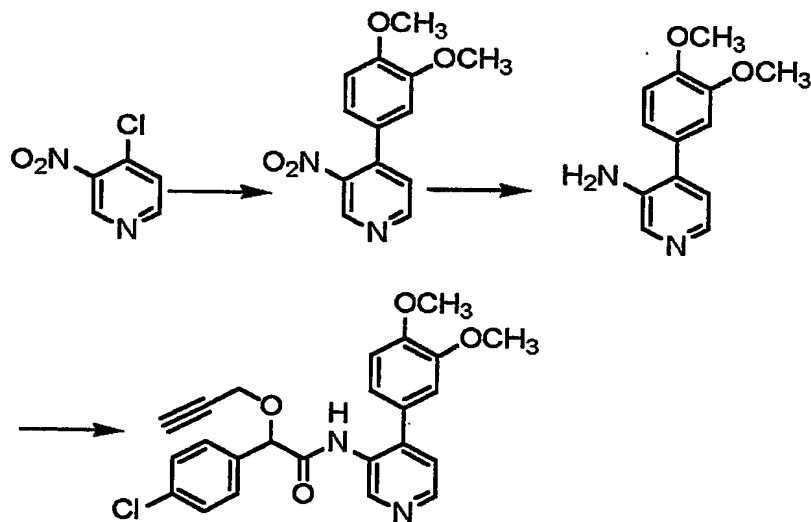
2-アミノ-3-(3, 4-ジメトキシフェニル)ピリジン0.44g、トリエチルアミン0.20g、4-ジメチルアミノピリジン0.05gおよびテトラヒドロフラン15mlの混合物に、2-(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)酢酸塩化物(後記参考製造例1の方法で調製したもの)0.5

g を滴下し、室温で3時間攪拌した。その後、反応混合物に酢酸エチルを加え不溶物を濾別した。濾液を減圧下で濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン／酢酸エチル＝1／1）に付し、N-（3-（3,4-ジメトキシフェニル）ピリジン-2-イル）-2-（2-プロピニルオキシ）-2-（4-クロロフェニル）アセトアミド（以下、本発明化合物（IV-1）と記す。）0.31 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 2.47 (1H, t, $J=2.4\text{ Hz}$)、3.85 (3H, s)、3.94 (3H, s)、4.01 (1H, dd, $J=2.4\text{ Hz}$, 15.7 Hz)、4.18 (1H, dd, $J=2.4\text{ Hz}$, 15.7 Hz)、5.05 (1H, s)、6.84-6.88 (3H, m)、7.18 (1H, dd, $J=4.8\text{ Hz}$, 7.7 Hz)、7.28-7.33 (4H, m)、7.63 (1H, dd, $J=1.7\text{ Hz}$, 7.7 Hz)、8.47 (1H, dd, $J=1.7\text{ Hz}$, 4.8 Hz)、8.79 (1H, s)

【0112】

製造例 2



(III-1)

4-クロロ-3-ニトロピリジン 12 g、3,4-ジメトキシフェニルホウ酸 11 g、リン酸三カリウム水和物 39 g、{1,1'-ビス（ジフェニルフォスフィノ）フェロセン}ジクロロパラジウム（II）塩化メチレン錯体 988 mg およびエチレングリコールジメチルエーテル 100 ml を混合し、窒素雰囲気下

80℃で2時間攪拌した。その後、反応混合物に水を加え酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン／酢酸エチル＝1／1）に付し、4-（3,4-ジメトキシフェニル）-3-ニトロピリジン13gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 3.89 (3H, s)、3.94 (3H, s)、6.83-6.96 (3H, m)、7.42 (1H, d, $J=4.8\text{ Hz}$)、8.76 (1H, d, $J=4.8\text{ Hz}$)、9.00 (1H, s)

【0113】

酢酸25ml、水25mlおよび鉄粉4.3gの混合物に、70℃で4-（3,4-ジメトキシフェニル）-3-ニトロピリジン5.0gを加え、2時間攪拌した。その後、反応混合物に炭酸水素ナトリウム水溶液を加え酢酸エチルで抽出した。有機層を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン／酢酸エチル＝1／1）に付し、3-アミノ-4-（3,4-ジメトキシフェニル）ピリジン3.2gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 3.83 (2H, s)、3.91 (3H, s)、3.93 (3H, s)、6.95-7.05 (4H, m)、8.05 (1H, d, $J=4.8\text{ Hz}$)、8.14 (1H, s)

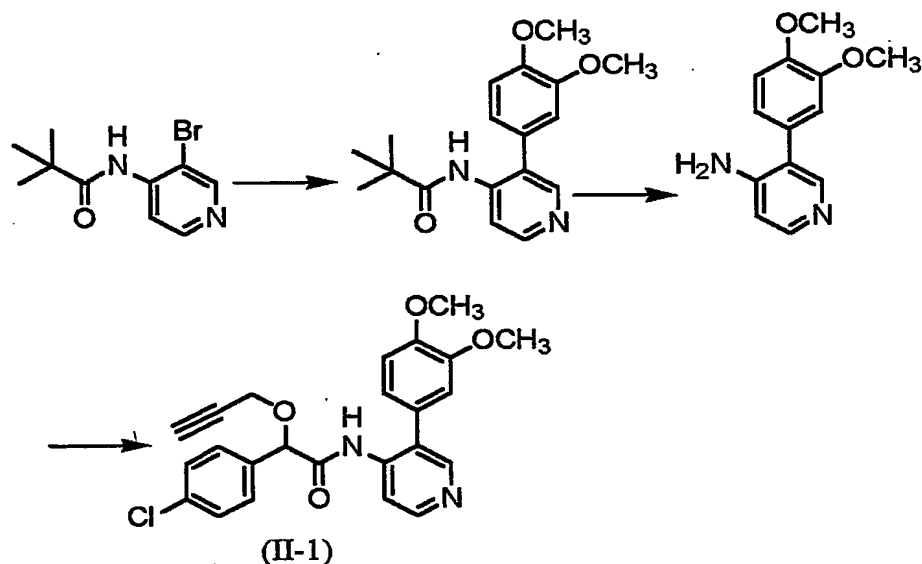
【0114】

3-アミノ-4-（3,4-ジメトキシフェニル）ピリジン0.40g、トリエチルアミン0.21gおよびテトラヒドロフラン10mlの混合物に、2-（2-プロピニルオキシ）-2-（4-クロロフェニル）酢酸塩化物0.40gを滴下し、室温で2時間攪拌した。その後、反応混合物に酢酸エチルを加え不溶物を濾別した。濾液を減圧下で濃縮した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン／酢酸エチル＝1／1）に付し、N-（4-（3,4-ジメトキシフェニル）ピリジン-3-イル）-2-（2-プロピニルオキシ）-2-（4-クロロフェニル）アセトアミド（以下、本発明化合物（III-1）と記す。）0.50gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 2.49 (1H, t, $J=2.4\text{ Hz}$)、3.90–3.99 (7H, m)、4.16 (1H, dd, $J=2.4\text{ Hz}$, 16.0 Hz)、5.08 (1H, s)、6.88 (1H, d, $J=2.0\text{ Hz}$)、6.95 (1H, dd, $J=2.0\text{ Hz}$, 8.3 Hz)、7.01 (1H, d, $J=8.3\text{ Hz}$)、7.21 (1H, d, $J=4.8\text{ Hz}$)、7.29 (2H, d, $J=8.3\text{ Hz}$)、7.34 (2H, d, $J=8.3\text{ Hz}$)、8.42 (1H, d, $J=4.8\text{ Hz}$)、8.70 (1H, s)、9.51 (1H, s)

【0115】

製造例 3



N-(3-ブロモピリジン-4-イル)-2,2-ジメチルプロピオンアミド 8.5 g、3,4-ジメトキシフェニルホウ酸 5.0 g、リン酸三カリウム水和物 17.5 g、{1,1'-ビス(ジフェニルフォスフィノ)フェロセン}ジクロロパラジウム(II)塩化メチレン錯体 670 mg およびエチレングリコールジメチルエーテル 100 ml を混合し、窒素雰囲気下 80℃ で 2 時間攪拌した。その後、反応混合物に水を加え酢酸エチルで抽出した。有機層を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒; 酢酸エチル)に付し、N-(3-(3,4-ジメトキシフェニル)ピリジン-4-イル)-2,2-ジメチルプロピオンアミド 8 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1.14 (9H, s)、3.91 (3H, s)、3.97 (3H, s)、6.86 (1H, d, $J=2.0$ Hz)、6.93 (1H, dd, $J=2.0$ Hz, 8.0 Hz)、7.03 (1H, d, $J=8.0$ Hz)、7.81 (1H, s)、8.41 (1H, s)、8.42 (1H, d, $J=5.5$ Hz)、8.50 (1H, d, $J=5.5$ Hz)

【0116】

N-(3-(3,4-ジメトキシフェニル)ピリジン-4-イル)-2,2-ジメチルプロピオンアミド 4.0 g、メタノール 20 ml および 3M 水酸化カリウム水溶液 15 ml を混合し 4 時間加熱還流した。その後反応混合物を室温まで冷却し、反応混合物に水を加え酢酸エチルで抽出した。有機層を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン／酢酸エチル=1/1）に付し、4-アミノ-3-(3,4-ジメトキシフェニル)ピリジン 2.3 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 3.86 (2H, s)、3.93 (6H, s)、5.95 (1H, d, $J=8.3$ Hz)、7.03-7.05 (2H, m)、7.22-7.27 (2H, m)、8.11 (1H, d, $J=2.8$ Hz)

【0117】

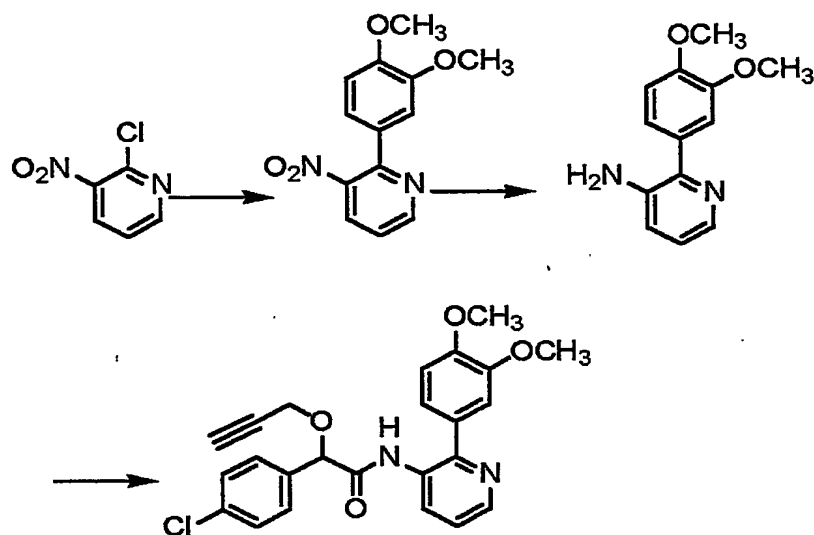
4-アミノ-3-(3,4-ジメトキシフェニル)ピリジン 0.40 g、トリエチルアミン 0.25 g および テトラヒドロフラン 10 ml の混合物に、2-(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)酢酸塩化物 0.4 g を滴下し、室温で 3 時間攪拌した。その後、反応混合物に酢酸エチルを加え不溶物を濾別した。濾液を減圧下で濃縮した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン／酢酸エチル=1/1）に付し、N-(3-(3,4-ジメトキシフェニル)ピリジン-4-イル)-2-(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)アセトアミド（以下、本発明化合物 (II-1) と記す。） 0.72 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 8.99 (1H, s)、8.68~8.71 (1H, m)、8.43 (1H, dd, $J=4.8$ Hz, 1.6

Hz)、7.00~7.37 (8H, m)、5.09 (1H, s)、3.95~4.20 (8H, m)、2.47 (1H, t, $J=2.4$ Hz)

【0118】

製造例 4



(I-1)

エチレングリコールジメチルエーテル 50 ml に 2-クロロ-3-ニトロピリジン 4.76 g、3,4-ジメトキシフェニルボロン酸 6.00 g、リン酸三カリウム水和物 19.1 g および {1, 1'-ビス(ジフェニルフォスフィノ)フェロセン} ジクロロパラジウム (II) 塩化メチレン錯体 490 mg を加え、窒素雰囲気下、80℃で4時間攪拌した。その後、反応混合物を室温まで冷却してから濾過し、濾液を減圧下で濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、2-(3,4-ジメトキシフェニル)-3-ニトロピリジン 5.35 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 8.83 (1H, dd, $J=1.2$ Hz, 4.6 Hz)、8.07 (1H, dd, $J=1.1$ Hz, 8.3 Hz)、7.39 (1H, dd, $J=4.6$ Hz, 8.3 Hz)、7.19 (1H, d, $J=2.0$ Hz)、7.12 (1H, dd, $J=2.0$ Hz, 8.3 Hz)、6.93 (1H, d, $J=8.3$ Hz)、3.93 (6H, s)

【0119】

室温で 4-(3,4-ジメトキシフェニル)-3-ニトロピリジン 2.8 g を

エタノール100mlに溶解し、5%白金-炭素150mgを加え水素雰囲気下4時間攪拌した。その後、反応混合物をセライト濾過し、濾液を減圧下で濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン/酢酸エチル=1/1）に付し、3-アミノ-2-(3,4-ジメトキシフェニル)ピリジン2.1gを得た。

融点：213.5℃

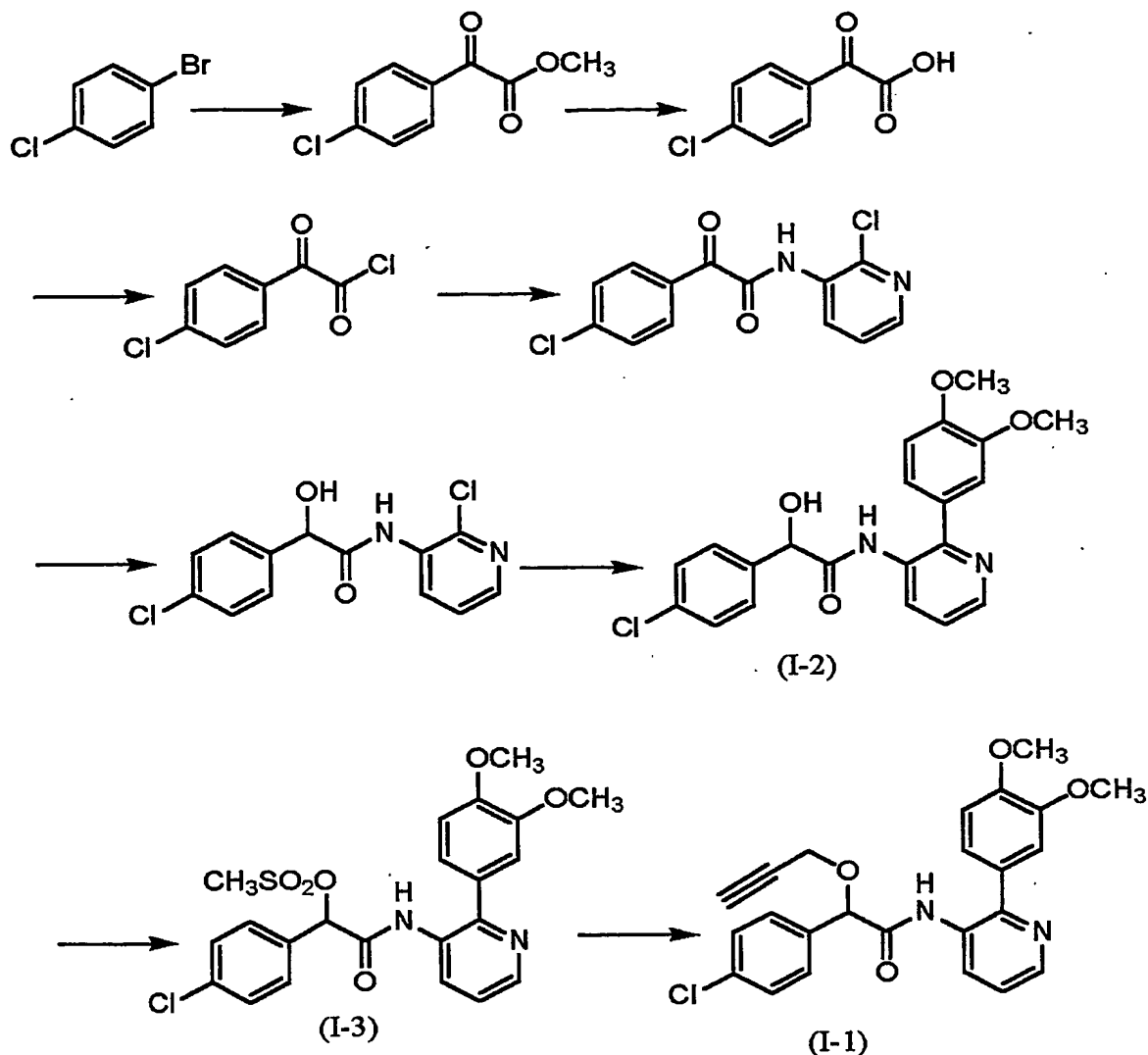
【0120】

3-アミノ-2-(3,4-ジメトキシフェニル)ピリジン0.90g、トリエチルアミン0.40gおよびテトラヒドロフラン15mlの混合物に、2-(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)酢酸塩化物0.85gを滴下し、室温で2時間攪拌した。その後、反応混合物に酢酸エチルを加え不溶物を濾別した。濾液を減圧下で濃縮した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン/酢酸エチル=1/1）に付し、N-(2-(3,4-ジメトキシフェニル)ピリジン-3-イル)-2-(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)アセトアミド（以下、本発明化合物（I-1）と記す。）1gを得た。

融点：125.2℃

【0121】

製造例5



窒素雰囲気下、4-ブロムクロロベンゼン40.0gをテトラヒドロフラン140mlに溶解し、マグネシウム5.33gを加えて攪拌し、グリニャール試薬を調製した。テトラヒドロフラン750mlにシュウ酸ジメチル49.3gを溶解し、 -70°C で前記グリニャール試薬を30分かけて滴下した。その後、反応混合物を2時間かけて室温まで昇温し、室温で2時間攪拌した。その後、反応混合物に氷水および飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、減圧下で濃縮した。残渣を濾過し、濾液を酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、4-クロロフェニルグリオキシル酸メチル22.1gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 7.98~8.01 (2H,

m)、7.48~7.51 (2H, m)、3.98 (3H, s)

【0122】

エタノール300mlに4-クロロフェニルグリオキシル酸メチル12.2gおよび20%水酸化ナトリウム水溶液12.6gを加え室温で3時間攪拌した。その後、反応混合物に36%塩酸を加えて酸性にし、クロロホルムで3回抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮した。残渣をヘキサンで洗浄、乾燥して、4-クロロフェニルグリオキシル酸5.2gを得た。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 8.36~8.39 (1H, m)、8.0 (1H, br)、7.51~7.54 (2H, m)

【0123】

トルエン20mlに4-クロロフェニルグリオキシル酸1.5g、塩化チオニル0.95mlおよびN,N-ジメチルホルムアミド20mgを加え80℃で1時間攪拌した。その後、反応混合物を室温まで冷却した後、減圧下で濃縮し4-クロロフェニルグリオキシル酸塩化物を粗生成物として得た。テトラヒドロフラン20mlに3-アミノ-2-クロロピリジン1.0gおよびトリエチルアミン1.7mlを混合した溶液に上記4-メチルフェニルグリオキシル酸塩化物を0~5℃で加え、室温で2時間攪拌した。その後、反応混合物に水を加えて酢酸エチルで抽出した。有機層を5%塩酸、飽和重曹水および飽和食塩水で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮した。残渣をヘキサンで洗浄して、N-(2-クロロピリジン-3-イル)-2-オキソ-2-(4-クロロフェニル)アセトアミド1.5gを得た。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 9.59 (1H, s)、8.84 (1H, dd, J=8.0Hz, 1.6Hz)、8.42 (2H, d, J=8.8Hz)、8.22 (dd, 1H, J=4.8Hz, 1.6Hz)、7.52 (2H, d, J=8.8Hz)、7.35 (dd, 1H, J=8.4Hz, 4.7Hz)

【0124】

エタノール10mlにN-(2-クロロピリジン-3-イル)-2-オキソ-2-(4-クロロフェニル)アセトアミド1.0gを溶解し、0℃で水素化ホウ

素ナトリウム 38 mg を加え、さらに室温で 1 時間攪拌した。その後、反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液を加え酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和重曹水および飽和食塩水で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮し、N-(2-クロロピリジン-3-イル)-2-ヒドロキシ-2-(4-クロロフェニル)アセトアミド 1.0 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 9.00 (1H, s)、8.71 (1H, dd, $J=8.0\text{ Hz}$, 1.6 Hz)、8.12 (dd, 1H, $J=4.8\text{ Hz}$, 2.0 Hz)、7.39~7.49 (4H, m)、7.24~7.27 (1H, m)、5.29 (1H, d, $J=3.6\text{ Hz}$)、3.30 (1H, d, $J=3.6\text{ Hz}$)

【0125】

エチレングリコールジメチルエーテル 10 ml に N-(2-クロロピリジン-3-イル)-2-ヒドロキシ-2-(4-クロロフェニル)アセトアミド 0.72 g、3,4-ジメトキシフェニルボロン酸 1.57 g、リン酸三カリウム水和物 1.7 g および {1,1'-ビス(ジフェニルフォスフィノ)フェロセン}ジクロロパラジウム(II)塩化メチレン錯体 63 mg を混合し、窒素雰囲気下 80℃ で 3 時間攪拌した。その後、反応混合物を室温まで冷却してから濾過し、濾液を減圧下で濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、N-{2-(3,4-ジメトキシフェニル)ピリジン-3-イル}-2-ヒドロキシ-2-(4-クロロフェニル)アセトアミド(以下、本発明化合物(I-2)と記す。) 0.54 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 8.69 (1H, dd, $J=8.4\text{ Hz}$, 1.2 Hz)、8.45 (1H, s)、8.36 (1H, dd, $J=4.4\text{ Hz}$, 1.6 Hz)、7.24~7.33 (5H, m)、7.01 (1H, s)、6.82~6.83 (2H, m)、5.03 (1H, d, $J=2.4\text{ Hz}$)、4.04 (1H, s)、3.95 (3H, s)、3.87 (3H, s)

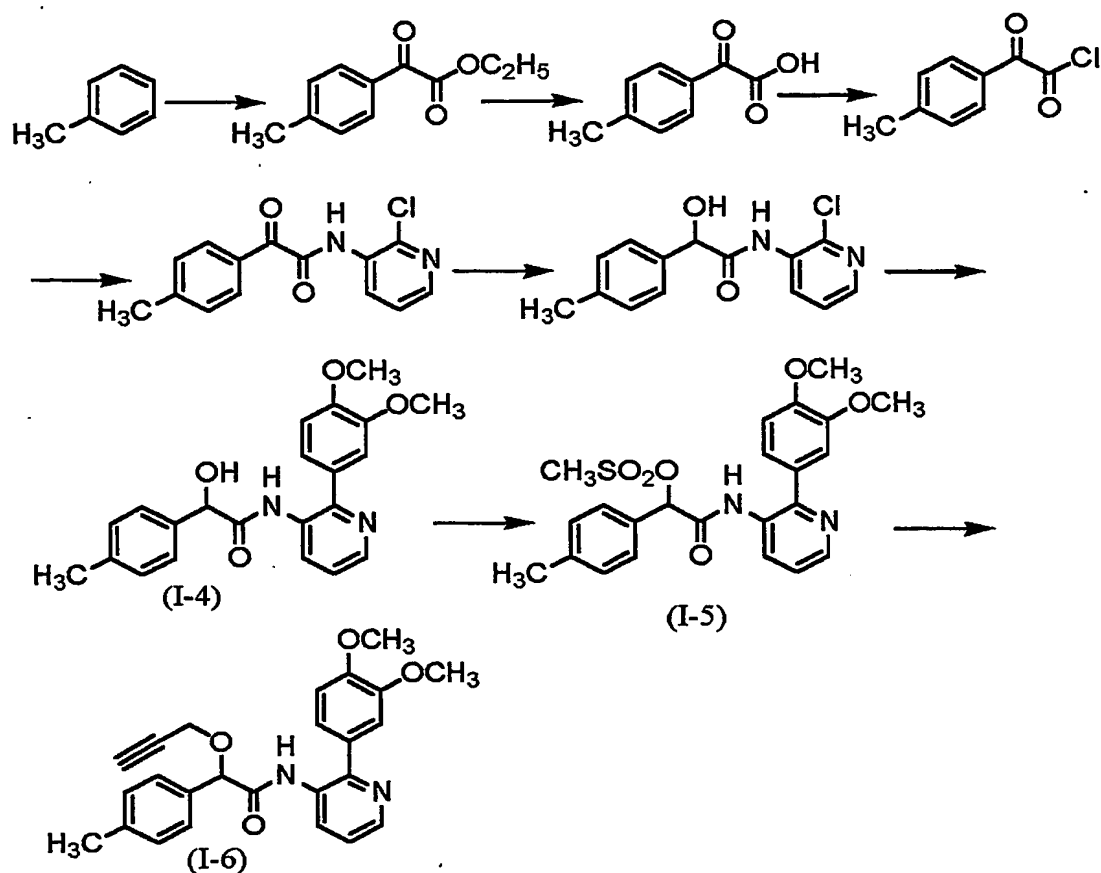
【0126】

テトラヒドロフラン 10 ml に N-{2-(3,4-ジメトキシフェニル)ピリジン-3-イル}-2-ヒドロキシ-2-(4-クロロフェニル)アセトアミ

ド 0.34 g および トリエチルアミン 0.24 ml を混合し、約 0℃ で塩化メタン
スルホニル 0.10 ml を混合し、室温で 2 時間攪拌した。その後、反応混合
物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を 1% 塩酸および水で洗浄し、硫
酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮し N- {2- (3, 4-ジメトキシ
フェニル) ピリジン-3-イル} -2-メタンスルホニルオキシ-2- (4-クロ
ロフェニル) アセトアミド (以下、本発明化合物 (I-3) と記す。) を得た。
この N- {2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ピリジン-3-イル} -2-
メタンスルホニルオキシ-2- (4-クロロフェニル) アセトアミドと 2-プロ
ピン-1-オール 1.5 ml とを混合し、約 80℃ で 3 時間攪拌した。その後、
反応混合物を室温まで冷却してから水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を
3% 塩酸、飽和重曹水溶液および飽和食塩水で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで
乾燥した後、減圧下で濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに
付し、N- {2- (3, 4-ジメトキシフェニル) -ピリジン-3-イル} -2-
- (2-プロピニルオキシ) -2- (4-クロロフェニル) アセトアミド (本発
明化合物 (I-1)) 123 mg を得た。

【0127】

製造例 6



塩化アルミニウム 8 g とジクロロメタン 80 ml との混合物に、0℃でエチルオキサリルクロリド 7.85 g を滴下した。さらに同温でトルエン 4.60 g を滴下し、室温で 1 時間攪拌した。その後、氷水に反応混合物を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を飽和食塩水で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮し、4-メチルフェニルグリオキシル酸エチル 9.3 g を粗生成物として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 7.91 (2H, d, $J = 8.2 \text{ Hz}$)、7.31 (2H, d, $J = 8.1 \text{ Hz}$)、4.44 (2H, q, $J = 7.1 \text{ Hz}$)、2.44 (3H, s)、1.42 (2H, t, $J = 7.0 \text{ Hz}$)

【0128】

4-メチルフェニルグリオキシル酸エチル 9.3 g、30%水酸化ナトリウム水溶液 13 ml およびエタノール 15 ml を混合し 2 時間加熱還流した。その後、反応混合物を室温まで冷却し、反応混合物に 5%塩酸を加えて酸性とし、酢酸

エチルで抽出した。有機層を、飽和食塩水で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下において濃縮した。残渣をヘキサンで洗浄後、乾燥して、4-メチルフェニルグリオキシル酸5.2gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 8.25 (2H, d, $J=8.3\text{ Hz}$)、7.32 (2H, d, $J=8.0\text{ Hz}$)、4.28 (1H, br)、2.45 (3H, s)

【0129】

トルエン150mlに4-メチルフェニルグリオキシル酸10.0g、塩化チオニル7.2mlおよびN,N-ジメチルホルムアミド0.2gを混合し80℃で1時間攪拌した。その後、反応混合物を室温まで冷却してから、該反応混合物を減圧下で濃縮して4-メチルフェニルグリオキシル酸塩化物12.1gを得た。テトラヒドロフラン50mlに3-アミノ-2-クロロピリジン2.1gおよびトリエチルアミン2.5mlを混合した溶液に4-メチルフェニルグリオキシル酸塩化物3gを0~5℃で混合し、室温で4時間攪拌した。その後、反応混合物に水を加えて酢酸エチルで抽出した。有機層を5%塩酸、飽和重曹水および飽和食塩水で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮した。残渣をヘキサンで洗浄して、N-(2-クロロピリジン-3-イル)-2-オキソ-2-(4-メチルフェニル)アセトアミド4.0gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 9.60 (1H, s)、8.86 (1H, dd, $J=8.4, 1.6\text{ Hz}$)、8.35 (2H, d, $J=8.0\text{ Hz}$)、8.20 (dd, 1H, $J=4.4, 1.2\text{ Hz}$)、7.32~7.35 (3H, m)、2.46 (3H, s)

【0130】

エタノール10mlにN-(2-クロロピリジン-3-イル)-2-オキソ-2-(4-メチルフェニル)アセトアミド1.5gを溶解し、0℃で水素化ホウ素ナトリウム62mg加え、室温で3時間攪拌した。その後、反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和重曹水および飽和食塩水で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮し、N-(2-クロロピリジン-3-イル)-2-ヒドロキシ-2-(4-メチル

フェニル) アセトアミド 285 mg を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 8.93 (1H, s)、8.73 (1H, dd, $J=8.4$ 、 1.6 Hz)、8.11 (dd, 1H, $J=4.4$ 、 1.6 Hz)、7.39 (2H, d, $J=8.0\text{ Hz}$)、7.22~7.26 (3H, m)、5.25 (1H, d, $J=2.0\text{ Hz}$)、3.18 (1H, d, $J=2.0\text{ Hz}$)、2.36 (3H, s)

【0131】

エチレングリコールジメチルエーテル 20 ml に N-(2-クロロピリジン-3-イル)-2-ヒドロキシ-2-(4-メチルフェニル) アセトアミド 1.3 g、3,4-ジメトキシフェニルボロン酸 1.0 g、リン酸三カリウム水和物 3.0 g および {1,1'-ビス(ジフェニルフォスフィノ)フェロセン} ジクロロパラジウム(II) 塩化メチレン錯体 0.12 g を混合し、窒素雰囲気下 80℃ で 3 時間攪拌した。その後、反応混合物を室温まで冷却してから濾過し、濾液を減圧下で濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、N-{2-(3,4-ジメトキシフェニル)ピリジン-3-イル}-2-ヒドロキシ-2-(4-メチルフェニル)アセトアミド(以下、本発明化合物(I-4)と記す。) 2.4 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 8.73 (1H, d, $J=8.0\text{ Hz}$)、8.40~8.41 (1H, m)、8.37 (1H, s)、7.15~8.24 (4H, m)、7.01 (1H, d, $J=1.2\text{ Hz}$)、6.88~6.90 (1H, m)、6.84 (1H, d, $J=8.4\text{ Hz}$)、5.08 (1H, d, $J=2.8\text{ Hz}$)、3.96 (3H, s)、3.88 (3H, s)、3.32 (1H, d, $J=2.8\text{ Hz}$)、2.37 (3H, s)

【0132】

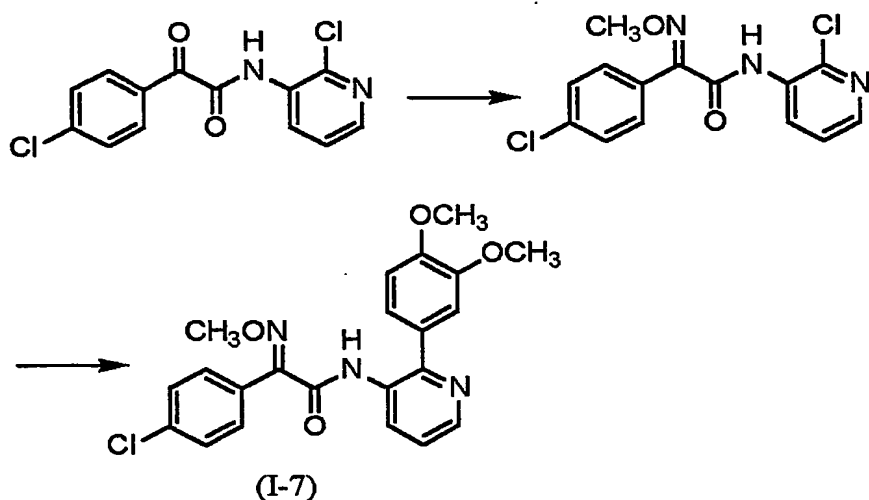
テトラヒドロフラン 10 ml に N-{2-(3,4-ジメトキシフェニル)ピリジン-3-イル}-2-ヒドロキシ-2-(4-メチルフェニル)アセトアミド 0.63 g および トリエチルアミン 0.3 ml を溶解し、約 0℃ で塩化メタンスルホニル 0.14 ml を加え、室温で 30 分間攪拌した。その後、反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウ

ムで乾燥した後、減圧下で濃縮して、N- {2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ピリジン-3-イル} -2-メタンスルホニルオキシ-2- (4-メチルフェニル) アセトアミド (以下、本発明化合物 (I-5) と記す。) を得た。このN- {2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ピリジン-3-イル} -2-メタンスルホニルオキシ-2- (4-メチルフェニル) アセトアミドと2-プロピン-1-オール2.5 ml とを混合し、約80℃で1時間攪拌した。その後、反応混合物を室温まで冷却してから水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和塩化アンモニウム水および飽和食塩水で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下において濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、N- {2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ピリジン-3-イル} -2-プロピニルオキシ-2- (4-メチルフェニル) アセトアミド (以下、本発明化合物 (I-6) と記す。) 397 mg を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 9.00 (1H, s)、8.73 (1H, dd, $J=8.0\text{ Hz}$, 1.6 Hz)、8.42 (1H, dd, $J=4.4\text{ Hz}$, 1.6 Hz)、7.00~7.31 (8H, m)、5.07 (1H, s)、3.91~4.17 (8H, m)、2.47 (1H, t, $J=2.0\text{ Hz}$)、2.34 (3H, s)

【0133】

製造例7



N- (2-クロロピリジン-3-イル) -2-オキソ-2- (4-クロロフェ

ニル) アセトアミド 2.00 g、エタノール 20 ml、ピリジン 800 mg およびメトキシアミン塩酸塩 1.13 g の混合物を室温で 2 時間攪拌した。その後、反応混合物を減圧下濃縮した。得られた残渣に水を加え、酢酸エチルで抽出し、5%塩酸および飽和食塩水で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去し、残渣を *n*-ヘキサンで洗浄後、濾別し乾燥して、N-(2-クロロピリジン-3-イル)-2-メトキシイミノ-2-(4-クロロフェニル)アセトアミド 1.95 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 8.8~8.9 (2H, m)、8.19 (1H, dd, $J=1.7\text{ Hz}$, 4.6 Hz)、7.60~7.70 (2H, m)、7.30~7.40 (2H, m)、4.14 (3H, s)

【0134】

エチレングリコールジメチルエーテル 10 ml に N-(2-クロロピリジン-3-イル)-2-メトキシイミノ-2-(4-クロロフェニル)アセトアミド 0.50 g、3,4-ジメトキシフェニルボロン酸 0.31 g、リン酸三カリウム水和物 0.65 g および {1,1'-ビス(ジフェニルフォスフィノ)フェロセン}ジクロロパラジウム(II)塩化メチレン錯体 25 mg を混合し、窒素雰囲気下 80℃ で 2 時間攪拌した。その後、反応混合物を室温まで冷却してから濾過し、濾液を減圧下で濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、N-{2-(3,4-ジメトキシフェニル)ピリジン-3-イル}-2-メトキシイミノ-2-(4-クロロフェニル)アセトアミド(以下、本発明化合物(I-7)と記す。) 0.55 g を得た。

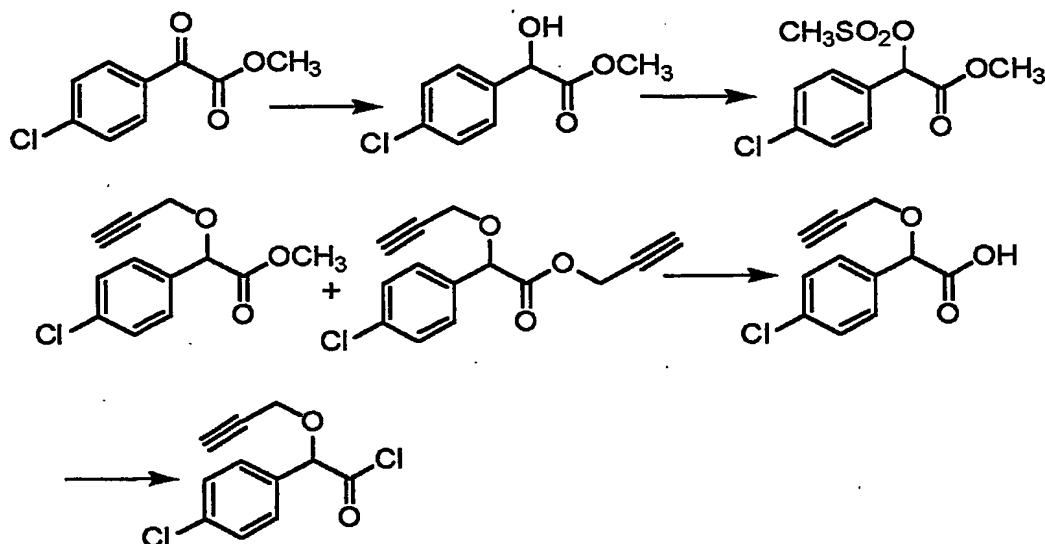
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 8.81 (1H, dd, $J=8.7\text{ Hz}$, 2.0 Hz)、8.47 (1H, dd, $J=4.9\text{ Hz}$, 1.6 Hz)、8.34 (1H, s)、6.92~7.60 (m, 8H)、3.93 (6H, s)、3.87 (3H, s)

【0135】

次に、本発明化合物の製造中間体の製造について参考製造例を示す。

【0136】

参考製造例 1



4-クロロフェニルグリオキシル酸メチル 80.2 g をメタノール 500 ml に溶解し、ここに 0～5℃ で水素化ホウ素ナトリウム 3.8 g を加え、室温で 2 時間攪拌した。その後、反応混合物を減圧下で濃縮し、残渣に水を加え酢酸エチルで抽出した。有機層を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン／酢酸エチル＝5／1～2／1）に付し、2-ヒドロキシー-2-(4-クロロフェニル)酢酸メチル 62.4 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 3.51 (1H, d, $J=5.3\text{ Hz}$)、3.76 (3H, s)、5.15 (1H, d, $J=5.3\text{ Hz}$)、7.31–7.38 (4H, m)

【0137】

テトラヒドロフラン 200 ml に 2-ヒドロキシー-2-(4-クロロフェニル)酢酸メチル 62.4 g とトリエチルアミン 40.8 g とを溶解し、0℃ で塩化メタンスルホニル 42.8 g を加え、室温で 3 時間攪拌した。その後、反応混合物を減圧下で濃縮し、残渣に酢酸エチルを加えて固形物を濾別した。濾液を減圧下で濃縮した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン／酢酸エチル＝3／1）に付し、2-メタンスルホニルオキシ-2-(4-クロロフェニル)酢酸メチル 75.6 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 3.12 (3H, s)、3.78 (3H, s)、5.92 (1H, s)、7.36–7.43 (4H, m)

【0138】

2-メタンスルホニルオキシ-2-(4-クロロフェニル)酢酸メチル70gと2-プロピニルアルコール70gとを混合し、80℃で1.5時間攪拌した。その後、反応混合物にトルエンを加えて減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;ヘキサン/酢酸エチル=10/1)に付し、2-(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)酢酸メチルと2-(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)酢酸(2-プロピニル)との混合物64.6gを得た。

【0139】

物性値

(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)酢酸(2-プロピニル)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 2.47 (1H, t, $J=2.4\text{ Hz}$)、2.51 (1H, t, $J=2.4\text{ Hz}$)、4.18 (2H, dd, $J=2.4\text{ Hz}$, 16.2 Hz)、4.31 (2H, dd, $J=2.4\text{ Hz}$, 16.2 Hz)、4.67 (2H, dd, $J=2.4\text{ Hz}$, 15.4 Hz)、4.76 (2H, dd, $J=2.4\text{ Hz}$, 15.4 Hz)、5.23 (1H, s)、7.33-7.42 (4H, m)

【0140】

2-(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)酢酸メチル

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 2.50 (1H, t, $J=2.4\text{ Hz}$)、3.12 (3H, s)、4.16 (2H, dd, $J=2.4\text{ Hz}$, 16.2 Hz)、4.30 (2H, dd, $J=2.4\text{ Hz}$, 16.2 Hz)、5.19 (1H, s)、7.33-7.42 (4H, m)

【0141】

上記の(2-(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)酢酸メチルと2-(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)酢酸(2-プロピニル)との混合物64.6gをテトラヒドロフラン800mlに溶かし、0℃にて水酸化リチウム水溶液(水酸化リチウム6.74gと水280mlとの

混合物)を滴下した。0℃～室温で3時間攪拌した後、希塩酸を加え酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮した。生成した結晶をヘキサンで洗浄し、2-(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)酢酸(中間体5-003)43.4gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 2.51 (1H, t, $J=2.4\text{ Hz}$)、4.15 (1H, dd, $J=2.4\text{ Hz}$, 16.0 Hz)、4.32 (1H, dd, $J=2.4\text{ Hz}$, 16.0 Hz)、7.33-7.44 (4H, m)、8.70-9.50 (1H, br)

【0142】

2-(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)酢酸4.7gと塩化チオニル3.0gをトルエン50mlに溶かし、100℃で2時間攪拌した。反応液を減圧下で濃縮して、2-(2-プロピニルオキシ)-2-(4-クロロフェニル)酢酸塩化物5.0gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 2.57 (1H, t, $J=2.0\text{ Hz}$)、4.28 (1H, dd, $J=2.0\text{ Hz}$, 16.2 Hz)、4.36 (1H, dd, $J=2.0\text{ Hz}$, 16.2 Hz)、5.39 (1H, s)、7.37-7.44 (4H, m)

【0143】

次に製剤例を示す。部は重量部を表す。

【0144】

製剤例1

本発明化合物(I-1)～(I-7)、(II-1)、(III-1)または(IV-1)の各々50部、リグニンスルホン酸カルシウム3部、ラウリル硫酸マグネシウム2部及び合成含水酸化珪素45部をよく粉碎混合することにより、各々の水和剤を得る。

【0145】

製剤例2

本発明化合物(I-1)～(I-7)、(II-1)、(III-1)または(IV-1)の各々20部とソルビタントリオレート1.5部とを、ポリビニ

ルアルコール 2 部を含む水溶液 2 8 . 5 部と混合し、湿式粉碎法で微粉碎した後、この中に、キサンタンガム 0 . 0 5 部及びアルミニウムマグネシウムシリケート 0 . 1 部を含む水溶液 4 0 部を加え、さらにプロピレングリコール 1 0 部を加えて攪拌混合し各々のフロアブル製剤を得る。

【 0 1 4 6 】

製剤例 3

本発明化合物 (I - 1) ~ (I - 7) 、 (I I - 1) 、 (I I I - 1) または (I V - 1) の各々 2 部、カオリンクレー 8 8 部及びタルク 1 0 部をよく粉碎混合することにより、各々の粉剤を得る。

【 0 1 4 7 】

製剤例 4

本発明化合物 (I - 1) ~ (I - 7) 、 (I I - 1) 、 (I I I - 1) または (I V - 1) の各々 5 部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル 1 4 部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム 6 部及びキシレン 7 5 部をよく混合することにより、各々の乳剤を得る。

【 0 1 4 8 】

製剤例 5

本発明化合物 (I - 1) ~ (I - 7) 、 (I I - 1) 、 (I I I - 1) または (I V - 1) の各々 2 部、合成含水酸化珪素 1 部、リグニンスルホン酸カルシウム 2 部、ベントナイト 3 0 部及びカオリンクレー 6 5 部をよく粉碎混合した後、水を加えてよく練り合せ、造粒乾燥することにより、各々の粒剤を得る。

【 0 1 4 9 】

製剤例 6

本発明化合物 (I - 1) ~ (I - 7) 、 (I I - 1) 、 (I I I - 1) または (I V - 1) の各々 1 0 部；ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム塩 5 0 部を含むホワイトカーボン 3 5 部；及び水 5 5 部を混合し、湿式粉碎法で微粉碎することにより、各々の製剤を得る。

【 0 1 5 0 】

次に、本発明化合物が植物病害の防除に有用であることを試験例で示す。

なお防除効果は、調査時の供試植物上の病斑の面積を目視観察し、無処理区の病斑の面積と本発明化合物処理区の病斑の面積を比較することにより評価した。

【0151】

試験例 1

プラスチックポットに砂壤土を詰め、トマト（品種：ポンテローザ）を播種し、温室内で20日間生育させた。本発明化合物（I-1）、（I-2）、（I-4）、（I-6）、（I-7）、（II-1）、（III-1）および（IV-1）をそれぞれ製剤例6に準じて製剤とした後、水で本発明化合物の濃度が500ppmとなるように希釈して試験用薬液を調製した。この試験用薬液を上記のトマト苗の葉面に充分付着するように茎葉散布した。散布後植物を風乾し、トマト疫病の遊走子嚢の水懸濁液（約10000個/ml）を噴霧した。その後、このトマト苗を23℃、相対湿度90%以上の条件下で一日栽培し、さらに昼間24℃、夜間20℃の温室に移して4日間栽培した後、植物上の病斑面積を調査した。上記本発明化合物（I-1）、（I-2）、（I-4）、（I-6）、（I-7）、（II-1）、（III-1）および（IV-1）を処理した植物上の病斑面積は、無処理区の病斑面積の10%以下であった。

【0152】

【発明の効果】

本発明化合物は優れた植物病害防除効力を有することから、植物病害防除剤の有効成分として有用である。

【書類名】 要約書

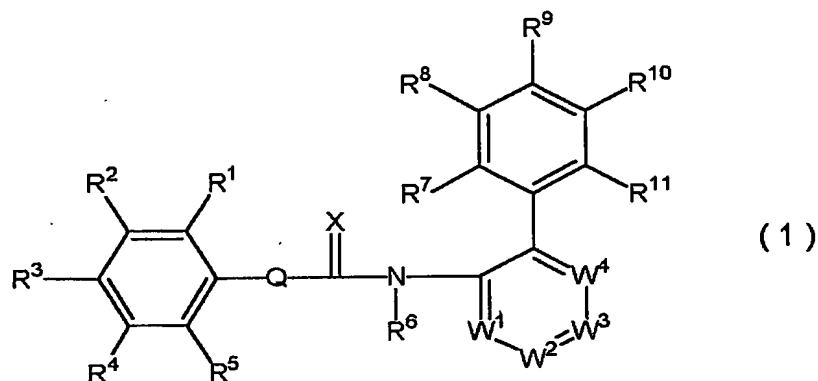
【要約】

【課題】

優れた効力を有する植物病害防除剤の有効成分化合物を提供すること。

【解決手段】

式(1)



【式中、

 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は独立して水素原子等を表し、 R^6 は、水素原子またはC1-C3アルキル基を表し、 R^7 、 R^8 および R^{11} は独立して水素原子等を表し、 R^9 および R^{10} は独立してヒドロキシル基等を表し、 $W^1-W^2=W^3-W^4$ は、 $N=CR^{21}-CR^{22}=CR^{23}$ 基等を表し、

Xは、酸素原子または硫黄原子を表す。]

で示されるフェニルピリジン化合物、該化合物を有効成分として含有することを特徴とする植物病害防除剤及び該化合物を植物または土壌に処理することを特徴とする植物病害の防除方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.